



PATENT
0649-0818P

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: Takanori HIOKI Conf.: 6249
Appl. No.: 10/042,261 Group: 1756
Filed: January 11, 2002 Examiner: UNKNOWN
For: SILVER HALIDE PHOTOGRAPHIC LIGHT-
SENSITIVE MATERIAL

L E T T E R

MAR 11 2002

Assistant Commissioner for Patents
Washington, DC 20231

Sir:

Under the provisions of 35 U.S.C. § 119 and 37 C.F.R. § 1.55(a), the applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on the following application(s):

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filed</u>
JAPAN	2001-005321	January 12, 2001

A certified copy of the above-noted application(s) is (are) attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to Deposit Account No. 02-2448 for any additional fee required under 37 C.F.R. §§ 1.16 or 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By 
Marc S. Weiner, #32,181

P.O. Box 747
Falls Church, VA 22040-0747
(703) 205-8000

MSW/sh
0649-0818P

Attachment



日本国特許庁 203/305-8000
JAPAN PATENT OFFICE 649-818P

Takanori HOKI
10/042,261 Filed 1/11/02
Birch, Stewart, Kolasch & Birch

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office

出願年月日

Date of Application:

2001年 1月12日

出願番号

Application Number:

特願2001-005321

[ST.10/C]:

[JP2001-005321]

出願人

Applicant(s):

富士写真フィルム株式会社

RECEIVED

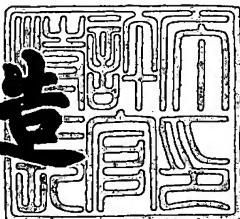
MAR 12 2002

TC 1700

2002年 3月 1日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2002-3012446

【書類名】 特許願

【整理番号】 P-36696

【提出日】 平成13年 1月12日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03C 1/12

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会社内

【氏名】 日置 孝徳

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フィルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100105647

【弁理士】

【氏名又は名称】 小栗 昌平

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100105474

【弁理士】

【氏名又は名称】 本多 弘徳

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100108589

【弁理士】

【氏名又は名称】 市川 利光

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100115107

【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 猛

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

【電話番号】 03-5561-3990

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 092740

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0003489

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ハロゲン化銀写真感光材料

【特許請求の範囲】

【請求項1】 複数の色素発色団を有する色素化合物を少なくとも1つ含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。但し、該色素発色団のうち少なくとも1つは单環複素環からなる塩基性核を含むメチン色素発色団である。

【請求項2】 該色素化合物が下記一般式(I)で表される化合物であることを特徴とする請求項1記載のハロゲン化銀写真感光材料。

一般式(I)

【化1】



式中、 D_1 及び D_2 は色素発色団を表わす。但し、 D_1 及び D_2 のうち少なくとも1つは、单環複素環からなる塩基性核を含むメチン色素発色団である。 La は連結基、又は単結合を表す。 q_1 及び r_1 は各々1から100までの整数を表わす。 M_1 は電荷均衡対イオンを表し、 m_1 は分子の電荷を中和するのに必要な数を表す。

【請求項3】 ハロゲン化銀粒子表面上に請求項1、又は2記載の色素化合物の色素発色団が多層吸着していることを特徴とする請求項1、又は2に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、特定の増感色素を含み、高感度なハロゲン化銀写真感光材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来から、ハロゲン化銀写真感光材料の高感度化のために多大な努力がなされ

てきた。ハロゲン化銀写真乳剤においては、ハロゲン化銀粒子表面に吸着した増感色素が感材に入射した光を吸収し、その光エネルギーをハロゲン化銀粒子に伝達することによって感光性が得られる。したがって、ハロゲン化銀の分光増感においては、ハロゲン化銀粒子単位粒子表面積あたりの光吸収率を増加させることによってハロゲン化銀へ伝達される光エネルギーを増大させることが出来、分光感度の高感度化が達成されると考えられる。ハロゲン化銀粒子表面の光吸収率を向上させるためには、単位粒子表面積あたりの分光増感色素の吸着量を増加させればよい。

しかし、ハロゲン化銀粒子表面への増感色素の吸着量には限界があり、単層飽和吸着（すなわち1層吸着）より多くの色素発色団を吸着させるのは困難である。従って、分光増感領域における個々のハロゲン化銀粒子の入射光量子の吸収率は未だ低いのが現状である。

【0003】

これらの点を解決する方法として提案されたものを以下に述べる。

ピー・ビー・ギルマン・ジュニア（P. B. Gilman, Jr.）らは、Photographic Science and Engineering 第20巻3号、第97頁（1976年）において、1層目にカチオン色素を吸着させ、さらに2層目にアニオン色素を静電力を用いて吸着させた。

ジー・ビー・バード（G. B. Bird）らは米国特許3,622,316号において、複数の色素をハロゲン化銀に多層吸着させ、フェルスター（Fosteter）型励起エネルギー移動の寄与によって増感させた。

【0004】

杉本らは、特開昭63-138、341号、及び同64-84、244号において、発光性色素からのエネルギー移動による分光増感を行った。

アール・スタイガー（R. Steiger）らは、Photographic Science and Engineering 第27巻2号、第59頁（1983年）において、ゼラチン置換シアニン色素からの、エネルギー移動による分光増感

を試みた。

池川らは、特開昭61-251842号において、シクロデキストリン置換色素からのエネルギー移動による分光増感を行った。

【0005】

2つの別々に共役しておらず、共有結合で連結された発色団をもつ、いわゆる連結色素については、例えば米国特許2,393,351号、同2,425,772号、同2,518,732号、同2,521,944号、同2,592,196号、欧州特許565,083号などに記載されている。しかし、これらは光吸收率向上を狙ったものではなかった。積極的に光吸收率向上を狙ったものとして、ジー・ビー・バード (G. B. Bird)、エー・エル・ボロア (A. L. Borr or) らは米国特許3,622,317号及び同3,976,493号において、複数のシアニン発色団を有する連結型増感色素分子を吸着させて光吸收率を増やし、エネルギー移動の寄与によって増感を図った。鶴飼、岡崎、杉本は特開昭64-91134号において、少なくとも2個のスルホ基及び／又はカルボキシル基を含む実質的に非吸着性のシアニン、メロシアニン、およびヘミシアニン色素のうち少なくとも1つを、ハロゲン化銀に吸着されうる分光増感色素に結合させることを提案した。

【0006】

また、エル・シー・ビシュワカルマ (L. C. Vishwakarma) は特開平6-57235号において、2つの色素の脱水縮合反応によって、連結色素を合成する方法を示した。さらに、特開平6-27578号において、モノメチニシアニンとペンタメチノキソノールの連結色素が赤感性を有することを示したが、この場合オキソノールの発光とシアニンの吸収の重なりがなく、色素間でのフェルスター型の励起エネルギー移動による分光増感はおこらず、連結されたオキソノールの集光作用による高感度化は望めない。

【0007】

また、アール・エル・パートン (R. L. Parton) らは、欧州特許第887,700A1号において特定の連結基を持つ連結色素について提案した。

【0008】

また、リチャード・パートンらは、欧州特許0985964A1、欧州特許0985965A1、欧州特許0985966A1、欧州特許0985965A1において、カチオン性の色素とアニオン性の色素の組み合わせによって多層吸着せしめ、2層目色素から1層目色素へのエネルギー移動による高感化を試みた。

【0009】

しかしこれらの方法では、実際にはハロゲン化銀粒子表面上に増感色素が多層吸着する程度は不十分で、ハロゲン化銀粒子単位粒子表面積あたりの光吸収率を十分に増加させることはできておらず、十分な高感化もできていないのが現状である。このため、実質的に有効な多層吸着を実現することが求められていた。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、高感度なハロゲン化銀写真感光材料を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明の課題は銳意研究を行なった結果、下記の(1)～(18)により達成されることを見出した。

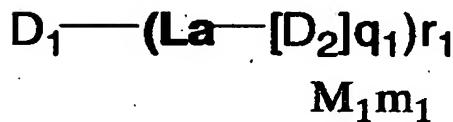
(1) 複数の色素発色団を有する色素化合物を少なくとも1つ含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。但し、該色素発色団のうち少なくとも1つは単環複素環からなる塩基性核を含むメチン色素発色団である。

(2) 該色素化合物が下記一般式(I)で表される化合物であることを特徴とする(1)記載のハロゲン化銀写真感光材料。

一般式(I)

【0012】

【化2】



【0013】

式中、 D_1 及び D_2 は色素発色団を表わす。但し、 D_1 及び D_2 のうち少なくとも

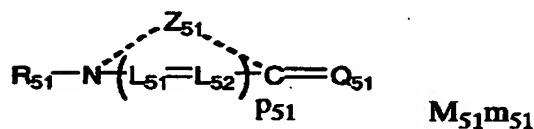
1つは、単環複素環からなる塩基性核を含むメチン色素発色団である。L_aは連結基、又は単結合を表す。q₁及びr₁は各々1から100までの整数を表わす。M₁は電荷均衡対イオンを表し、m₁は分子の電荷を中和するのに必要な数を表す。

(3) 単環複素環からなる塩基性核を含むメチン色素発色団が下記一般式(AI)で表されることを特徴とする(1)、又は(2)に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

一般式(AI)

【0014】

【化3】



【0015】

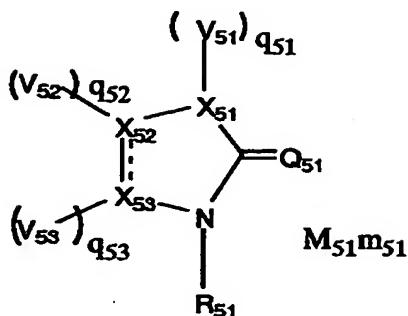
式中、Z₅₁は単環の含窒素複素環を形成するのに必要な原子群を表す。ただし、これらに芳香族環が縮環することはない。R₅₁は水素原子、アルキル基、アリール基、又は複素環基である。Q₅₁は一般式(I)で表される化合物がメチン色素を形成するのに必要な基を表す。L₅₁及びL₅₂はメチン基を表す。P₅₁は0または1を表す。M₅₁は電荷均衡対イオンを表し、m₅₁は分子の電荷を中和するのに必要な数を表す。

(4) (3)記載の一般式(AI)が下記一般式(AII)から選ばれることを特徴とする(1)～(3)のいずれかに記載のハロゲン化銀写真感光材料。

一般式(AII)

【0016】

【化4】



【0017】

式中、 X_{51} 、 X_{52} 、及び X_{53} は各々、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、窒素原子、又は炭素原子を表す。 V_{51} 、 V_{52} 、及び V_{53} は各々、水素原子、又は置換基を表す。但し、 V_{51} 、 V_{52} 、及び V_{53} は、これらが互いに結合して芳香族環を形成することはない。 q_{51} 、 q_{52} 、及び q_{53} は各々、0、1、2を表す。 Q_{51} 、 R_{51} 、 M_{51} 、及び m_{51} は一般式(AI)と同義である。なお、 X_{52} と X_{53} の間の結合は、1重結合であっても、2重結合であっても良い。

(5) 単環複素環からなる塩基性核を含む色素発色団が少なくとも1つの酸基を持つことを特徴とする(1)～(4)のいずれかに記載のハロゲン化銀写真感光材料。

(6) 単環複素環からなる塩基性核が少なくとも1つの酸基を持つことを特徴とする(1)～(5)のいずれかに記載のハロゲン化銀写真感光材料。

(7) ハロゲン化銀粒子表面上に(1)～(6)のいずれかに記載の色素化合物の色素発色団が多層吸着していることを特徴とする(1)～(6)のいずれかに記載のハロゲン化銀写真感光材料。

(8) 単環複素環からなる塩基性核を含む色素発色団が2層目以降に存在することを特徴とする(7)に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

(9) 分光吸収極大波長が500nm未満で光吸収強度が60以上、または分光吸収極大波長が500nm以上で光吸収強度が100以上のハロゲン化銀粒子を含有することを特徴とする(1)～(8)のいずれかに記載のハロゲン化銀写真感光材料。

(10) (1)～(9)に記載のハロゲン化銀写真感光材料において、ハロゲン化銀粒子の増感色素による分光吸収率の最大値を A_{max} としたとき、 A_{max} の50%を示す最も短波長と最も長波長の波長間隔が120nm以下であることを特徴とする(1)～(9)のいずれかに記載のハロゲン化銀写真感光材料。

(11) (1)～(10)に記載のハロゲン化銀写真感光材料において、ハロゲン化銀粒子の増感色素による分光感度の最大値を S_{max} としたとき、 S_{max} の50%を示す最も短波長と最も長波長の波長間隔が120nm以下であることを特徴とする(1)～(10)のいずれかに記載のハロゲン化銀写真感光材料。

(12) (1)～(11)に記載のハロゲン化銀写真感光材料において、ハロゲン化銀粒子の1層目の増感色素による分光吸収率の最大値を A_{1max} 、2層目以降の増感色素による分光吸収率の最大値を A_{2max} 、ハロゲン化銀粒子の1層目の増感色素による分光感度の最大値を S_{1max} 、2層目以降の増感色素による分光感度の最大値を S_{2max} としたとき、 A_{1max} 及び A_{2max} または S_{1max} 及び S_{2max} が、400～500nm、又は500～600nm、又は600～700nm、又は700～1000nmの範囲にあることを特徴とする(1)～(11)のいずれかに記載のハロゲン化銀写真感光材料。

(13) (1)～(12)に記載のハロゲン化銀写真感光材料において、 A_{max} または S_{max} の50%の分光吸収率を示す最も長波長が460nmから510nm、または560nmから610nm、または640nmから730nmの範囲であることを特徴とする(1)～(12)のいずれかに記載のハロゲン化銀写真感光材料。

(14) (1)～(13)に記載のハロゲン化銀写真感光材料のハロゲン化銀粒子において、2層目以降の増感色素の励起エネルギーが1層目色素へ、効率10%以上でエネルギー移動することを特徴とする(1)～(13)のいずれかに記載のハロゲン化銀写真感光材料。

(15) (1)～(14)に記載のハロゲン化銀写真感光材料のハロゲン化銀粒子において、1層目の増感色素と2層目以降の増感色素がともにJバンド吸収を示すことを特徴とする(1)～(14)のいずれかに記載のハロゲン化銀写真感光材料。

(16) (1)～(15)に記載のハロゲン化銀写真感光材料において、該感光材料中のハロゲン化銀写真乳剤が、アスペクト比2以上の平板状粒子が乳剤中の全ハロゲン化銀粒子の50%（面積）以上存在する乳剤であることを特徴とする(1)～(15)のいずれかに記載のハロゲン化銀写真感光材料。

(17) (1)～(16)に記載のハロゲン化銀写真感光材料において、該感光材料中のハロゲン化銀写真乳剤が、セレン増感されていることを特徴とする(1)～(16)のいずれかに記載のハロゲン化銀写真感光材料。

(18) (1)～(17)に記載のハロゲン化銀写真感光材料のハロゲン化銀粒子が、増感色素以外のハロゲン化銀吸着性化合物を有することを特徴とする(1)～(17)のいずれかに記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【0018】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明においては、複数の色素発色団を有する化合物（以後、連結色素と称する）を用いる。但し、該色素発色団のうち少なくとも1つは单環複素環からなる塩基性核を含むメチン色素発色団である。

好ましい連結色素としては、上記の一般式(I)で表される色素である。

【0019】

单環複素環からなる塩基性核について説明する。塩基性核については、例えばジェイムス(James)編「ザ・セオリー・オブ・ザ・フォトグラフィック・プロセス」(The Theory of the Photographic Process)第4版、マクミラン出版社、1977年、197～199頁に記載されている。具体的には、後述するZ₁₁などの具体例として示した複素環が挙げられる。本発明においては、これらのうち、单環の複素環が用いられる。单環の複素環とは、芳香族環が縮環していない複素環のことを意味する。芳香族環以外の環は縮環していても良いが、縮環していない方が好ましい。

【0020】

具体的には、チアゾリン核、チアゾール核、オキサゾリン核、オキサゾール核、セレナゾリン核、セレナゾール核、テルラゾリン核、テルラゾール核、イミダ

ゾリン核、イミダゾール核、2-ピリジン核、4-ピリジン核、オキサジアゾール核、チアジアゾール核、テトラゾール核、ピリミジン核などを挙げることができるが、好ましくはチアゾリン核、チアゾール核、オキサゾリン核、オキサゾール核、イミダゾリン核、イミダゾール核、オキサジアゾール核、チアジアゾール核であり、さらに好ましくはチアゾリン核、チアゾール核、オキサゾリン核、オキサゾール核、オキサジアゾール核、チアジアゾール核であり、特に好ましくはチアゾリン核、チアゾール核、チアジアゾール核であり、最も好ましくはチアジアゾール核である。これらには、置換基が置換していても良いが、芳香族環が縮環することはない。また、芳香族環以外の環は縮環していても良いが、縮環していない方が好ましい。

【0021】

单環の複素環からなる塩基性核は、通常用いられている芳香族環が縮環した複素環からなる塩基性核（具体的には、後述する Z_{11} などの具体例として挙げたもののうち、单環ではないものであり、例えば、ベンゾチアゾール核、ベンゾオキサゾール核、ベンゾセレナゾール核、ベンゾテルラゾール核、3, 3-ジアルキルインドレニン核（例えば3, 3-ジメチルインドレニン）、ベンゾイミダゾール核、2-キノリン核、4-キノリン核、1-イソキノリン核、3-イソキノリン核、イミダゾ[4, 5-b]キノキザリン核など、及び、これらに置換基が置換したもの、環が縮環したものが挙げられる。）に比べて親水的かつ分子の大きさが小さく、これらを含む色素発色団も親水的かつ発色団の大きさが小さい。従って、これらを2層目の色素発色団として用いた場合、ハロゲン化銀への吸着力が弱い点、また1層目色素の会合を妨害しない点で、連結色素が多層吸着する上で特に好ましい。

【0022】

上記で述べた单環複素環からなる塩基性核を含む色素発色団は、少なくとも1つの酸基を持つ場合が好ましい。酸基の詳細については後述するが、さらに好ましくはスルホ基、カルボキシル基、 $-CONHSO_2-$ 基、 $-CONHCO-$ 基、 $-SO_2NHSO_2-$ 基であり、特に好ましくは、スルホ基、カルボキシル基であり、最も好ましくはスルホ基である。

上記で、単環複素環からなる塩基性核が少なくとも1つの酸基を持つ場合がより好ましい。さらに、単環複素環の窒素原子上の置換基以外の酸基を持つ場合が好ましい。

【0023】

また、単環複素環からなる塩基性核を含む色素発色団は、2層目以降に存在する場合が好ましい。

【0024】

次に、本発明に用いられる基などについて、詳細に説明する。

本発明において、特定の部分を「基」と称した場合には、当該部分はそれ自体が置換されていなくても、一種以上の（可能な最大数までの）置換基で置換されても良いことを意味する。例えば、「アルキル基」とは置換または無置換のアルキル基を意味する。また、本発明における化合物に使用できる置換基は、置換の有無にかかわらず、どのような置換基でも含まれる。

【0025】

このような置換基をWとすると、Wで示される置換基としては、いかなるものでも良く、特に制限は無いが、例えば、ハロゲン原子、アルキル基〔（シクロアルキル基、ビシクロアルキル基、トリシクロアルキル基を含む）、また、アルケニル基（シクロアルケニル基、ビシクロアルケニル基を含む）、アルキニル基、も含むこととする。〕、アリール基、複素環基（ヘテロ環基と言っても良い）、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、カルボキシル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基（アニリノ基を含む）、アンモニオ基、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキル及びアリールスルホニルアミノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、スルファモイル基、スルホ基、アルキル及びアリールスルフィニル基、アルキル及びアリールスルホニル基、アシル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アリール及びヘテロ環アゾ基、イミド基、ホスフィノ

基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基、ホスフォ基（又はホスホノ基とも呼ぶ）、シリル基、ヒドラジノ基、ウレイド基、ボロン酸基、ホスファト基、スルファト基、その他の公知の置換基、が例として挙げられる。

【0026】

更に詳しくは、Wは、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、アルキル基〔直鎖、分岐、環状の置換もしくは無置換のアルキル基を表す。それらは、アルキル基（好ましくは炭素数1から30のアルキル基、例えばメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、t-ブチル、n-オクチル、エイコシル、2-クロロエチル、2-シアノエチル、2-エチルヘキシル）、シクロアルキル基（好ましくは、炭素数3から30の置換または無置換のシクロアルキル基、例えば、シクロヘキシル、シクロペンチル、4-n-ドデシルシクロヘキシル）、ビシクロアルキル基（好ましくは、炭素数5から30の置換もしくは無置換のビシクロアルキル基、つまり、炭素数5から30のビシクロアルカンから水素原子を一個取り去った一価の基である。例えば、ビシクロ[1,2,2]ヘプタン-2-イル、ビシクロ[2,2,2]オクタン-3-イル）、更に環構造が多いトリシクロ構造なども包含するものである。以下に説明する置換基の中のアルキル基（例えばアルキルチオ基のアルキル基）はこのような概念のアルキル基を表すが、さらにアルケニル基、アルキニル基も含むこととする。〕、アルケニル基〔直鎖、分岐、環状の置換もしくは無置換のアルケニル基を表す。それらは、アルケニル基（好ましくは炭素数2から30の置換または無置換のアルケニル基、例えば、ビニル、アリル、プレニル、ゲラニル、オレイル）、シクロアルケニル基（好ましくは、炭素数3から30の置換もしくは無置換のシクロアルケニル基、つまり、炭素数3から30のシクロアルケンの水素原子を一個取り去った一価の基である。例えば、2-シクロペンテン-1-イル、2-シクロヘキセン-1-イル）、ビシクロアルケニル基（置換もしくは無置換のビシクロアルケニル基、好ましくは、炭素数5から30の置換もしくは無置換のビシクロアルケニル基、つまり2重結合を一個持つビシクロアルケンの水素原子を一個取り去った一価の基である。例えば、ビシクロ[2,2,1]ヘプト-2

－エン－1－イル、ビシクロ[2, 2, 2]オクト－2－エン－4－イル)を包含するものである。]、アルキニル基(好ましくは、炭素数2から30の置換または無置換のアルキニル基、例えば、エチニル、プロパルギル、トリメチルシリルエチニル基)、アリール基(好ましくは炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリール基、例えばフェニル、p-トリル、ナフチル、m-クロロフェニル、o-ヘキサデカノイルアミノフェニル)、複素環基(好ましくは5または6員の置換もしくは無置換の、芳香族もしくは非芳香族の複素環化合物から一個の水素原子を取り除いた一価の基であり、更に好ましくは、炭素数3から30の5もしくは6員の芳香族の複素環基である。例えば、2-フリル、2-チエニル、2-ピリミジニル、2-ベンゾチアゾリル、なお、1-メチル-2-ピリジニオ、1-メチル-2-キノリニオのようなカチオン性の複素環基でも良い。)、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、カルボキシル基、アルコキシ基(好ましくは、炭素数1から30の置換もしくは無置換のアルコキシ基、例えば、メトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、t-ブロキシ、n-オクチルオキシ、2-メトキシエトキシ)、アリールオキシ基(好ましくは、炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリールオキシ基、例えば、フェノキシ、2-メチルフェノキシ、4-t-ブチルフェノキシ、3-ニトロフェノキシ、2-テトラデカノイルアミノフェノキシ)、シリルオキシ基(好ましくは、炭素数3から20のシリルオキシ基、例えば、トリメチルシリルオキシ、t-ブチルジメチルシリルオキシ)、ヘテロ環オキシ基(好ましくは、炭素数2から30の置換もしくは無置換のヘテロ環オキシ基、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ、2-テトラヒドロピラニルオキシ)、アシルオキシ基(好ましくはホルミルオキシ基、炭素数2から30の置換もしくは無置換のアルキルカルボニルオキシ基、炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリールカルボニルオキシ基、例えば、ホルミルオキシ、アセチルオキシ、ピバロイルオキシ、ステアロイルオキシ、ベンゾイルオキシ、p-メトキシフェニルカルボニルオキシ)、カルバモイルオキシ基(好ましくは、炭素数1から30の置換もしくは無置換のカルバモイルオキシ基、例えば、N, N-ジメチルカルバモイルオキシ、N, N-ジエチルカルバモイルオキシ、モルホリノカルボニルオキシ、N, N-ジ-n-オクチルアミノカルボニルオキシ、N

—n—オクチルカルバモイルオキシ)、アルコキシカルボニルオキシ基(好ましくは、炭素数2から30の置換もしくは無置換アルコキシカルボニルオキシ基、例えばメトキシカルボニルオキシ、エトキシカルボニルオキシ、t-ブロトキシカルボニルオキシ、n-オクチルカルボニルオキシ)、アリールオキシカルボニルオキシ基(好ましくは、炭素数7から30の置換もしくは無置換のアリールオキシカルボニルオキシ基、例えば、フェノキシカルボニルオキシ、p-メトキシフェノキシカルボニルオキシ)、アミノ基(好ましくは、アミノ基、炭素数1から30の置換もしくは無置換のアルキルアミノ基、炭素数6から30の置換もしくは無置換のアミリノ基、例えば、アミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、アミリノ、N-メチルアミリノ、ジフェニルアミノ)、アンモニオ基(好ましくはアンモニオ基、炭素数1から30の置換もしくは無置換のアルキル、アリール、ヘテロ環が置換したアンモニオ基、例えば、トリメチルアンモニオ、トリエチルアンモニオ、ジフェニルメチルアンモニオ)、アシルアミノ基(好ましくは、ホルミルアミノ基、炭素数1から30の置換もしくは無置換のアルキルカルボニルアミノ基、炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリールカルボニルアミノ基、例えば、ホルミルアミノ、アセチルアミノ、ピバロイルアミノ、ラウロイルアミノ、ベンゾイルアミノ、3, 4, 5-トリ-n-オクチルオキシフェニルカルボニルアミノ)、アミノカルボニルアミノ基(好ましくは、炭素数1から30の置換もしくは無置換のアミノカルボニルアミノ、例えば、カルバモイルアミノ、N, N-ジメチルアミノカルボニルアミノ、N, N-ジエチルアミノカルボニルアミノ、モルホリノカルボニルアミノ)、アルコキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数2から30の置換もしくは無置換アルコキシカルボニルアミノ基、例えば、メトキシカルボニルアミノ、エトキシカルボニルアミノ、t-ブロトキシカルボニルアミノ)、アリールオキシカルボニルアミノ基(好ましくは、炭素数7から30の置換もしくは無置換のアリールオキシカルボニルアミノ基、例えば、フェノキシカルボニルアミノ、p-クロロフェノキシカルボニルアミノ、m-n-オクチルオキシフェノキシカルボニルアミノ)、スルファモイルアミノ基(好ましくは、炭素

数0から30の置換もしくは無置換のスルファモイルアミノ基、例えば、スルファモイルアミノ、N, N-ジメチルアミノスルホニルアミノ、N-n-オクチルアミノスルホニルアミノ)、アルキル及びアリールスルホニルアミノ基(好ましくは炭素数1から30の置換もしくは無置換のアルキルスルホニルアミノ、炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリールスルホニルアミノ、例えば、メチルスルホニルアミノ、ブチルスルホニルアミノ、フェニルスルホニルアミノ、2, 3, 5-トリクロロフェニルスルホニルアミノ、p-メチルフェニルスルホニルアミノ)、メルカプト基、アルキルチオ基(好ましくは、炭素数1から30の置換もしくは無置換のアルキルチオ基、例えばメチルチオ、エチルチオ、n-ヘキサデシルチオ)、アリールチオ基(好ましくは炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリールチオ、例えば、フェニルチオ、p-クロロフェニルチオ、m-メトキシフェニルチオ)、ヘテロ環チオ基(好ましくは炭素数2から30の置換または無置換のヘテロ環チオ基、例えば、2-ベンゾチアゾリルチオ、1-フェニルテトラゾール-5-イルチオ)、スルファモイル基(好ましくは炭素数0から30の置換もしくは無置換のスルファモイル基、例えば、N-エチルスルファモイル、N-(3-ドデシルオキシプロピル)スルファモイル、N, N-ジメチルスルファモイル、N-アセチルスルファモイル、N-ベンゾイルスルファモイル、N-(N'-フェニルカルバモイル)スルファモイル)、スルホ基、アルキル及びアリールスルフィニル基(好ましくは、炭素数1から30の置換または無置換のアルキルスルフィニル基、6から30の置換または無置換のアリールスルフィニル基、例えば、メチルスルフィニル、エチルスルフィニル、フェニルスルフィニル、p-メチルフェニルスルフィニル)、アルキル及びアリールスルホニル基(好ましくは、炭素数1から30の置換または無置換のアルキルスルホニル基、6から30の置換または無置換のアリールスルホニル基、例えば、メチルスルホニル、エチルスルホニル、フェニルスルホニル、p-メチルフェニルスルホニル)、アシル基(好ましくはホルミル基、炭素数2から30の置換または無置換のアルキルカルボニル基、炭素数7から30の置換もしくは無置換のアリールカルボニル基、炭素数4から30の置換もしくは無置換の炭素原子でカルボニル基と結合しているヘテロ環カルボニル基、例えば、アセチル、ピバロイル、2

—クロロアセチル、ステアロイル、ベンゾイル、p—n—オクチルオキシフェニルカルボニル、2—ピリジルカルボニル、2—フリルカルボニル)、アリールオキシカルボニル基(好ましくは、炭素数7から30の置換もしくは無置換のアリールオキシカルボニル基、例えば、フェノキシカルボニル、o—クロロフェノキシカルボニル、m—ニトロフェノキシカルボニル、p—t—ブチルフェノキシカルボニル)、アルコキシカルボニル基(好ましくは、炭素数2から30の置換もしくは無置換アルコキシカルボニル基、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、t—ブトキシカルボニル、n—オクタデシルオキシカルボニル)、カルバモイル基(好ましくは、炭素数1から30の置換もしくは無置換のカルバモイル、例えば、カルバモイル、N—メチルカルバモイル、N, N—ジメチルカルバモイル、N, N—ジ—n—オクチルカルバモイル、N—(メチルスルホニル)カルバモイル)、アリール及びヘテロ環アゾ基(好ましくは炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリールアゾ基、炭素数3から30の置換もしくは無置換のヘテロ環アゾ基、例えば、フェニルアゾ、p—クロロフェニルアゾ、5—エチルチオ—1, 3, 4—チアジアゾール—2—イルアゾ)、イミド基(好ましくは、N—スクシンイミド、N—フタルイミド)、ホスフィノ基(好ましくは、炭素数2から30の置換もしくは無置換のホスフィノ基、例えば、ジメチルホスフィノ、ジフェニルホスフィノ、メチルフェノキシホスフィノ)、ホスフィニル基(好ましくは、炭素数2から30の置換もしくは無置換のホスフィニル基、例えば、ホスフィニル、ジオクチルオキシホスフィニル、ジエトキシホスフィニル)、ホスフィニルオキシ基(好ましくは、炭素数2から30の置換もしくは無置換のホスフィニルオキシ基、例えば、ジフェノキシホスフィニルオキシ、ジオクチルオキシホスフィニルオキシ)、ホスフィニルアミノ基(好ましくは、炭素数2から30の置換もしくは無置換のホスフィニルアミノ基、例えば、ジメトキシホスフィニルアミノ、ジメチルアミノホスフィニルアミノ)、ホスフォ基、シリル基(好ましくは、炭素数3から30の置換もしくは無置換のシリル基、例えば、トリメチルシリル、t—ブチルジメチルシリル、フェニルジメチルシリル)、ヒドラジノ基(好ましくは炭素数0から30の置換もしくは無置換のヒドラジノ基、例えば、トリメチルヒドラジノ)、ウレイド基(好ましくは炭素数0から30

の置換もしくは無置換のウレイド基、例えばN、N-ジメチルウレイド)、を表わす。

【0027】

また、2つのWが共同して環(芳香族、又は非芳香族の炭化水素環、又は複素環)。これらは、さらに組み合わされて多環縮合環を形成することができる。例えばベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、キノリン環、フェナントレン環、フルオレン環、トリフェニレン環、ナフタセン環、ピフェニル環、ピロール環、フラン環、チオフェン環、イミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、インドリジン環、インドール環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、イソベンゾフラン環、キノリジン環、キノリン環、フタラジン環、ナフチリジン環、キノキサリン環、キノキサゾリン環、キノリン環、カルバゾール環、フェナントリジン環、アクリジン環、フェナントロリン環、チアントレン環、クロメン環、キサンテン環、フェノキサチイン環、フェノチアジン環、フェナジン環、が挙げられる。)が縮合した構造をとることもできる。

【0028】

上記の置換基Wの中で、水素原子を有するものは、これを取り去り更に上記の基で置換されていても良い。そのような置換基の例としては、-CONHSO₂-基(スルホニルカルバモイル基、カルボニルスルファモイル基)、-CONHCO-基(カルボニルカルバモイル基)、-SO₂NHSO₂-基(スルフォニルスルファモイル基)、が挙げられる。

より具体的には、アルキルカルボニルアミノスルホニル基(例えば、アセチルアミノスルホニル)、アリールカルボニルアミノスルホニル基(例えば、ベンゾイルアミノスルホニル基)、アルキルスルホニルアミノカルボニル基(例えば、メチルスルホニルアミノカルボニル)、アリールスルホニルアミノカルボニル基(例えば、p-メチルフェニルスルホニルアミノカルボニル)が挙げられる。

【0029】

次に、色素発色団、D₁、D₂、及びL_aについて述べる。色素発色団、D₁、及びD₂で表わされる色素発色団としてはいかなるものでも良い。但し、D₁及

びD₂のうち少なくとも1つは、単環複素環からなる塩基性核を含むメチン色素発色団であり、これらは上記の一般式(AI)で表される場合が好ましく、さらに、上記の一般式(AII)で表される場合は好ましい。色素発色団、D₁、及びD₂で表わされる色素発色団として、例えば、シアニン色素、スチリル色素、ヘミシアニン色素、メロシアニン色素、3核メロシアニン色素、4核メロシアニン色素、ロダシアニン色素、コンプレックスシアニン色素、コンプレックスメロシアニン色素、アロポーラー色素、オキソノール色素、ヘミオキソノール色素、スクアリウム色素、クロコニウム色素、アザメチン色素、クマリン色素、アリーリデン色素、アントラキノン色素、トリフェニルメタン色素、アゾ色素、アゾメチン色素、スピロ化合物、メタロセン色素、フルオレノン色素、フルギド色素、ペリレン色素、フェナジン色素、フェノチアジン色素、キノン色素、インジゴ色素、ジフェニルメタン色素、ポリエン色素、アクリジン色素、アクリジノン色素、ジフェニルアミン色素、キナクリドン色素、キノフタロン色素、フェノキサジン色素、フタロペリレン色素、ポルフィリン色素、クロロフィル色素、フタロシアニン色素、金属錯体色素が挙げられる。

【0030】

好ましくは、シアニン色素、スチリル色素、ヘミシアニン色素、メロシアニン色素、3核メロシアニン色素、4核メロシアニン色素、ロダシアニン色素、コンプレックスシアニン色素、コンプレックスメロシアニン色素、アロポーラー色素、オキソノール色素、ヘミオキソノール色素、スクアリウム色素、クロコニウム色素、アザメチン色素などのメチン色素発色団が挙げられる。さらに好ましくはシアニン色素、メロシアニン色素、3核メロシアニン色素、4核メロシアニン色素、オキソノール色素、ロダシアニン色素であり、さらに好ましくはシアニン色素、メロシアニン色素、オキソノール色素であり、特に好ましくはシアニン色素、メロシアニン色素であり、最も好ましくはシアニン色素である。

【0031】

これらの色素の詳細については、エフ・エム・ハーマー(F.M.Harmer)著「ヘテロサイクリック・コンパウンズ-シアニンダイズ・アンド・リレイティド・コンパウンズ(Heterocyclic Compounds-Cyanine Dyes and Related Compounds)」、

ジョン・ウィリー・アンド・サンズ(John Wiley & Sons)社—ニューヨーク、ロンドン、1964年刊、デー・エム・スター・マー(D.M.Sturmer)著「ヘテロサイクリック・コンパウンズ—スペシャル・トピックス・イン・ヘテロサイクリック・ケミストリー(Heterocyclic Compounds—Special topics in heterocyclic chemistry)」、第18章、第14節、第482から515頁などに記載されている。好ましい色素の一般式としては、米国特許第5,994,051号第32~36頁記載の一般式、および米国特許5,747,236号第30~34頁記載の一般式が挙げられる。また、好ましいシアニン色素、メロシアニン色素、ロダシアニン色素の一般式は、米国特許第5,340,694号第21~22欄の(XI)、(XII)、(XIII)に示されているもの(ただし、n12、n15、n17、n18の数は限定せず、0以上の整数(好ましくは4以下))が挙げられる。

【0032】

本発明における、複数の色素発色団を有する化合物としては、共有結合で複数の色素発色団が連結された化合物であれば、いかなるものでも良いが好ましくは一般式(I)で表される化合物である。

【0033】

本発明の一般式(I)のD₁とD₂は同一であっても良いが、好ましくは異なる場合である。D₁とD₂は異なる場合の方が、以下に示すように多層吸着するために好ましい。

【0034】

本発明において、一般式(I)で表される連結色素がハロゲン化銀粒子に吸着した場合には、D₁はハロゲン化銀に吸着し、D₂はハロゲン化銀に直接吸着していない発色団であることが好ましい。

【0035】

すなわち、D₂のハロゲン化銀粒子への吸着力はD₁よりも弱い方が好ましい。さらに、ハロゲン化銀粒子への吸着力の序列は、D₁ > La > D₂となっている場合が最も好ましい。

【0036】

上記のように、D₁はハロゲン化銀粒子への吸着性を持つ増感色素部分である

ことが好ましいが、物理吸着、または化学吸着いずれによって吸着させても構わない。

【0037】

D_2 はハロゲン化銀粒子への吸着性が弱く、また発光性色素の場合が好ましい。発光性色素の種類としては色素レーザー用に使用される色素の骨格構造を持つものが好ましい。これらはたとえば、前田三男、レーザー研究、第8巻、694頁、803頁、958頁(1980年)及び第9巻、85頁(1981年)、及びF. Sehaefer著、「Dye Lasers」、Springer(1973年)の中に整理されている。

【0038】

さらに、 D_1 のハロゲン化銀写真感光材料中における吸収極大波長が D_2 の吸収極大波長よりも長波長であることが好ましい。さらに、 D_2 の発光が D_1 の吸収と重なることが好ましい。また、 D_1 はJ-会合体を形成した方が好ましい。さらに、一般式(I)で表される連結色素が所望の波長範囲に吸収および分光感度を有するためには、 D_2 もJ会合体を形成していることが好ましい。

【0039】

D_1 と D_2 の還元電位、及び酸化電位はいかなるものでも良いが、 D_1 の還元電位が D_2 の還元電位の値から0.2Vを引いた値よりも、貴であることが好ましい。

【0040】

以上のような D_1 と D_2 の要件を満たすためには、 D_2 が単環複素環からなる塩基性核を含むメチン色素発色団である場合が好ましい。

【0041】

L aは連結基(好ましくは2価の連結基)または単結合を表す。この連結基は、好ましくは炭素原子、窒素原子、硫黄原子、酸素原子のうち、少なくとも1種を含む原子又は原子団からなる。好ましくはアルキレン基(例えばメチレン、エチレン、トリメチレン、テトラメチレン、ペンタメチレン)、アリーレン基(例えばフェニレン、ナフチレン)、アルケニレン基(例えば、エテニレン、プロペニレン)、アルキニレン基(例えば、エチニレン、プロピニレン)、アミド基、

エステル基、スルホアミド基、スルホン酸エステル基、ウレイド基、スルホニル基、スルフィニル基、チオエーテル基、エーテル基、カルボニル基、-N (Va) - (Vaは水素原子、又は一価の置換基を表わす。一価の置換基としては後述のWが挙げられる。)、複素環2価基(例えば、6-クロロ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル基、ピリミジン-2, 4-ジイル基、キノキサリン-2, 3-ジイル基)を1つまたはそれ以上組み合わせて構成される炭素数0以上100以下、好ましくは炭素数1以上20以下の連結基を表す。

【0042】

上記の連結基は、更に前述のWで表わされる置換基を有しても良い。また、これらの連結基は環(芳香族、又は非芳香族の炭化水素環、又は複素環)を含有しても良い。

【0043】

更に好ましくは炭素数1以上10以下のアルキレン基(例えばメチレン、エチレン、トリメチレン、テトラメチレン、ペンタメチレン)、炭素数6以上10以下のアリーレン基(例えばフェニレン、ナフチレン)、炭素数2以上10以下のアルケニレン基(例えば、エテニレン、プロペニレン)、炭素数2以上10以下のアルキニレン基(例えば、エチニレン、プロピニレン)、エーテル基、アミド基、エステル基、スルホアミド基、スルホン酸エステル基を1つ又はそれ以上組み合わせて構成される炭素数1以上10以下の2価の連結基である。これらは、前述のWで置換されていても良い。

【0044】

L_aはスルーボンド(through-bond)相互作用によりエネルギー移動または電子移動を行っても良い連結基である。スルーボンド相互作用にはトンネル相互作用、超交換(super-exchange)相互作用などがあるが、中でも超交換相互作用に基づくスルーボンド相互作用が好ましい。スルーボンド相互作用及び超交換相互作用は、シャマイ・スペイサー(Shamai Speiser)著、ケミカル・レビュー(Chem. Rev.)第96巻、第1960-1963頁、1996年で定義されている相互作用である。このような相互作用によりエネルギー移動または電子移動する連結基としては、シャマイ・スペイサー(Shamai Speiser)著、ケミカル・レビュー(Chem.

Rev.) 第96巻、第1967-1969頁、1996年に記載のものが好ましい。

【0045】

q_1 及び r_1 は1から100までの整数を表わす。好ましくは1から5の整数であり、さらに好ましくは1から2の整数であり、特に好ましくは1である。 q_1 及び r_1 が2以上の場合は含まれる複数の L_a 及び D_2 はそれぞれ相異なる連結基及び色素発色団であっても良い。

【0046】

一般式(I)の色素は、全体で-1以下の電荷を持つ場合が好ましく、さらに好ましくは-1の電荷を持つ場合である。

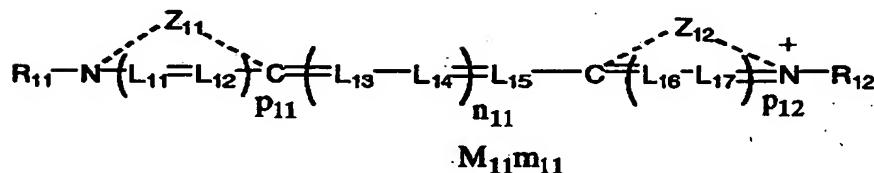
【0047】

さらに好ましくは、一般式(I)において、 D_1 及び D_2 がそれぞれ独立に下記一般式(II)、(III)、(IV)、又は(V)で表されるメチン色素である時である。

一般式(II)

【0048】

【化5】



【0049】

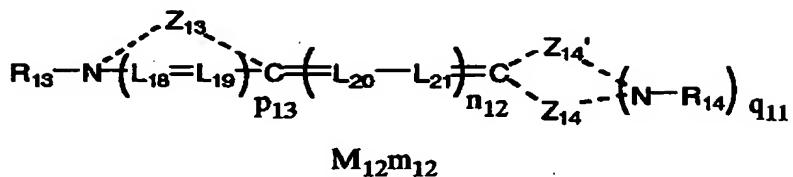
式(II)中、 L_{11} 、 L_{12} 、 L_{13} 、 L_{14} 、 L_{15} 、 L_{16} 、及び L_{17} はメチン基を表す。 p_{11} 、及び p_{12} は0または1を表す。 n_{11} は0、1、2、3または4を表す。 Z_{11} 及び Z_{12} は含窒素複素環を形成するために必要な原子群を表す。ただし、これらに環が縮環していても良い。 M_{11} は電荷均衡対イオンを表し、 m_{11} は分子の電荷を中和するのに必要な0以上の数を表す。 R_{11} 及び R_{12} は水素原子、アルキル基、アリール基、又は複素環基を表す。但し、該色素発色団が単環複素環からなる塩基性核を含むメチン色素発色団である場合は、 Z_{11} 、 R_{11} 、 L_{11} 、 L_{12} 、及び p_{11} からなる複素環、又は Z_{12} 、 R_{16} 、 L_{17} 、 L_{18} 、及び p_{12} からなる複

素環のうち少なくとも1つは単環複素環である。

一般式 (III)

[0 0 5 0]

【化 6】



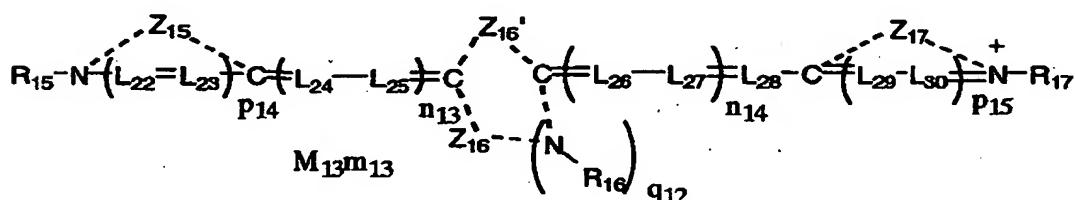
[0051]

式 (III) 中、 L_{18} 、 L_{19} 、 L_{20} 、及び L_{21} はメチン基を表す。 p_{13} は0又は1を表す。 q_{11} は0又は1を表わす。 n_{12} は0、1、2、3又は4を表す。 Z_{13} は含窒素複素環を形成するために必要な原子群を表す。 Z_{14} と Z_{14}' は $(N - R_{14})$ 、 q_{11} と一緒にになって複素環、又は非環式の酸性末端基を形成するために必要な原子群を表す。ただし、 Z_{13} 、及び Z_{14} と Z_{14}' に環が縮環していても良い。 M_{12} は電荷均衡対イオンを表し、 m_{12} は分子の電荷を中和するのに必要な0以上の数を表す。 R_{13} 、及び R_{14} は水素原子、アルキル基、アリール基、又は複素環基を表す。但し、該色素発色団が単環複素環からなる塩基性核を含むメチン色素発色団である場合は、 Z_{13} 、 R_{13} 、 L_{18} 、 L_{19} 、及び p_{13} からなる複素環は単環複素環である。

一般式 (IV)

[0052]

【化7】



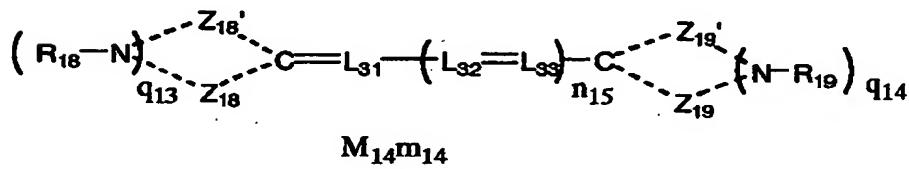
[0053]

式(IV)中、 L_{22} 、 L_{23} 、 L_{24} 、 L_{25} 、 L_{26} 、 L_{27} 、 L_{28} 、 L_{29} 及び L_{30} はメチル基を表す。 p_{14} 及び p_{15} は0又は1を表す。 q_{12} は0又は1を表わす。 n_{13} 及び n_{14} は0、1、2、3又は4を表す。 Z_{15} 、及び Z_{17} は含窒素複素環を形成するために必要な原子群を表す。 Z_{16} と Z_{16}' は $(N-R_{16})$ q_{12} と一緒にになって複素環を形成するために必要な原子群を表す。ただし、 Z_{15} 、 Z_{16} と Z_{16}' 、及び Z_{17} に環が縮環していても良い。 M_{13} は電荷均衡対イオンを表し、 m_{13} は分子の電荷を中和するのに必要な0以上の数を表す。 R_{15} 、 R_{16} 、及び R_{17} は水素原子、アルキル基、アリール基、又は複素環基を表す。但し、該色素発色団が単環複素環からなる塩基性核を含むメチル色素発色団である場合は、 Z_{15} 、 R_{15} 、 L_{22} 、 L_{23} 、及び p_{14} からなる複素環、又は Z_{17} 、 R_{17} 、 L_{29} 、 L_{30} 、及び p_{15} からなる複素環のうち少なくとも1つは単環複素環である。

一般式(V)

【0054】

【化8】



【0055】

式(V)中、 L_{31} 、 L_{32} 、及び L_{33} はメチル基を表す。 q_{13} 及び q_{14} は0又は1を表す。 n_{15} は0、1、2、3又は4を表す。 Z_{18} と Z_{18}' は $(N-R_{18})$ q_{13} と一緒にになって、及び、 Z_{19} と Z_{19}' は $(N-R_{19})$ q_{14} と一緒にになって、複素環、又は非環式の酸性末端基を形成するために必要な原子群を表す。ただし、 Z_{18} と Z_{18}' 、及び Z_{19} と Z_{19}' に環が縮環していても良い。 M_{14} は電荷均衡対イオンを表し、 m_{14} は分子の電荷を中和するのに必要な0以上の数を表す。 R_{18} 、及び R_{19} は水素原子、アルキル基、アリール基、又は複素環基を表す。

【0056】

一般式(I)の D_1 として好ましくは、上記の一般式(II)、(III)、(IV)で表わさ

れるメチン色素の場合であり、さらに好ましくは一般式 (II) で表わされるメチン色素の場合である。一般式 (II) の D_2 として好ましくは、上記の一般式 (II)、(III)、(V) で表わされるメチン色素の場合であり、さらに好ましくは一般式 (II)、(III) で表わされるメチン色素の場合であり、特に好ましくは一般式 (II) で表わされるメチン色素の場合である。

【0057】

以下、一般式 (I)、(II)、(III)、(IV)、(V)、(AI)、及び (AII) で表されるメチン化合物について詳細に述べる。

【0058】

一般式 (II)、(III) 及び (IV) 中、 Z_{11} 、 Z_{12} 、 Z_{13} 、 Z_{15} 、及び Z_{17} は含窒素複素環、好ましくは 5 又は 6 員の含窒素複素環を形成するのに必要な原子群を表す。ただし、これらに環が縮環していても良い。環としては、芳香族環、又は非芳香族環いずれでも良い。好ましくは芳香族環であり、例えばベンゼン環、ナフタレン環などの炭化水素芳香族環や、ピラジン環、チオフェン環などの複素芳香族環が挙げられる。

【0059】

含窒素複素環としてはチアゾリン核、チアゾール核、ベンゾチアゾール核、オキサゾリン核、オキサゾール核、ベンゾオキサゾール核、セレナゾリン核、セレナゾール核、ベンゾセレナゾール核、テルラゾリン核、テルラゾール核、ベンゾテルラゾール核、3,3-ジアルキルインドレニン核（例えば 3,3-ジメチルインドレニン）、イミダゾリン核、イミダゾール核、ベンゾイミダゾール核、2-ピリジン核、4-ピリジン核、2-キノリン核、4-キノリン核、1-イソキノリン核、3-イソキノリン核、イミダゾ [4,5-b] キノキザリン核、オキサジアゾール核、チアジアゾール核、テトラゾール核、ピリミジン核などを挙げることができるが、好ましくはベンゾチアゾール核、ベンゾオキサゾール核、3,3-ジアルキルインドレニン核（例えば 3,3-ジメチルインドレニン）、ベンゾイミダゾール核、2-ピリジン核、4-ピリジン核、2-キノリン核、4-キノリン核、1-イソキノリン核、3-イソキノリン核であり、さらに好ましくはベンゾチアゾール核、ベンゾオキサゾール核、3,3-ジアルキルインドレニ

ン核（例えば3, 3-ジメチルインドレン）、ベンゾイミダゾール核であり、特に好ましくはベンゾオキサゾール核、ベンゾチアゾール核、ベンゾイミダゾール核であり、最も好ましくはベンゾオキサゾール核、ベンゾチアゾール核である。

【0060】

これらには、前述のWで表される置換基、及び環が置換していても縮合しても良い。好ましいものは、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、ハロゲン原子、芳香環縮合、スルホ基、カルボキシル基、ヒドロキシル基である。

【0061】

Z_{11} 、 Z_{12} 、 Z_{13} 、 Z_{15} 、及び Z_{17} によって形成される複素環の具体例としては、米国特許第5, 340, 694号第23~24欄の Z_{11} 、 Z_{12} 、 Z_{13} 、 Z_{14} 、及び Z_{16} の例として挙げられているものと同様なものが挙げられる。

【0062】

一般式 (II)、(III)、または (IV) で表されるメチン色素が、一般式 (I) 中の D_1 で表される発色団を表すとき、 Z_{11} 、 Z_{12} 、 Z_{13} 、 Z_{15} 、及び Z_{17} 上の置換基Wとして、さらに好ましくはハロゲン原子、芳香族基、芳香環縮合である。

【0063】

一般式 (II)、(III)、または (IV) で表されるメチン色素が、一般式 (I) 中の D_2 で表される発色団を表すとき、 Z_{11} 、 Z_{12} 、 Z_{13} 、 Z_{15} 、及び Z_{17} 上の置換基Wとして、さらに好ましくは酸基である。

【0064】

ここで、酸基について説明する。酸基とは、解離性プロトンを有する基である。

具体的には、例えばスルホ基、カルボキシル基、スルファト基、 $-\text{CONHSO}_2-$ 基（スルホニルカルバモイル基、カルボニルスルファモイル基）、 $-\text{CONHCO}-$ 基（カルボニルカルバモイル基）、 $-\text{SO}_2\text{NHHSO}_2-$ 基（スルフォニルスルファモイル基）、スルホニアミド基、スルファモイル基、ホスファト基、ホスホノ基、ボロン酸基、フェノール性水酸基、など、これらのpKaと周り

のpHによっては、プロトンが解離する基が挙げられる。例えばpH5~11の間で90%以上解離することが可能なプロトン解離性酸性基が好ましい。

【0065】

さらに好ましくはスルホ基、カルボキシル基、 $-\text{CONHSO}_2-$ 基、 $-\text{CONHO}-$ 基、 $-\text{SO}_2\text{NHSO}_2-$ 基であり、特に好ましくは、スルホ基、カルボキシル基であり、最も好ましくはスルホ基である。

【0066】

Z_{14} と Z_{14}' と $(N-R_{14})q_{11}$ 、 Z_{18} と Z_{18}' と $(N-R_{18})q_{13}$ 、及び Z_{19} と Z_{19}' と $(N-R_{19})q_{14}$ はそれぞれ一緒に、複素環、又は非環式の酸性末端基を形成するために必要な原子群を表す。複素環（好ましくは5又は6員の複素環）としてはいかなるものでも良いが、酸性核が好ましい。次に、酸性核及び非環式の酸性末端基について説明する。酸性核及び非環式の酸性末端基は、いかなる一般的メロシアニン色素の酸性核及び非環式の酸性末端基の形をとることもできる。好ましい形において Z_{14} 、 Z_{18} 、 Z_{19} はチオカルボニル基、カルボニル基、エステル基、アシル基、カルバモイル基、シアノ基、スルホニル基であり、さらに好ましくはチオカルボニル基、カルボニル基である。 Z_{14}' 、 Z_{18}' 、 Z_{19}' は酸性核及び非環式の酸性末端基を形成するために必要な残りの原子群を表す。非環式の酸性末端基を形成する場合は、好ましくはチオカルボニル基、カルボニル基、エステル基、アシル基、カルバモイル基、シアノ基、スルホニル基などである。

【0067】

q_{11} 、 q_{13} 、及び q_{14} は0又は1であるが、好ましくは1である。

【0068】

ここでいう酸性核及び非環式の酸性末端基は、例えばジェイムス（James）編「ザ・セオリー・オブ・ザ・フォトグラフィック・プロセス」（The Theory of the Photographic Process）第4版、マクミラン出版社、1977年、197~200頁に記載されている。ここでは、非環式の酸性末端基とは、酸性すなわち電子受容性の末端基のうち、環を形成しないものを意味することとする。

酸性核及び非環式の酸性末端基は、具体的には、米国特許第3, 567, 719号、第3, 575, 869号、第3, 804, 634号、第3, 837, 862号、第4, 002, 480号、第4, 925, 777号、特開平3-167546号、米国特許第5, 994, 051号、米国特許5, 747, 236号などに記載されているものが挙げられる。

【0069】

酸性核は、炭素、窒素、及び／又はカルコゲン（典型的には酸素、硫黄、セレン、及びテルル）原子からなる複素環（好ましくは5員又は6員の含窒素複素環）を形成するとき好ましく、さらに好ましくは炭素、窒素、及び／又はカルコゲン（典型的には酸素、硫黄、セレン、及びテルル）原子からなる5員又は6員の含窒素複素環を形成するときである。具体的には、例えば次の核が挙げられる。

【0070】

2-ピラゾリン-5-オン、ピラゾリジン-3、5-ジオン、イミダゾリン-5-オン、ヒダントイン、2または4-チオヒダントイン、2-イミノオキサゾリジン-4-オン、2-オキサゾリン-5-オン、2-チオオキサゾリジン-2、5-ジオン、2-チオオキサゾリン-2、4-ジオン、イソオキサゾリン-5-オン、2-チアゾリン-4-オン、チアゾリジン-4-オン、チアゾリジン-2、4-ジオン、ローダニン、チアゾリジン-2、4-ジチオン、イソローダニン、インダン-1、3-ジオン、チオフェン-3-オン、チオフェン-3-オン-1、1-ジオキシド、インドリン-2-オン、インドリン-3-オン、2-オキソインダゾリニウム、3-オキソインダゾリニウム、5、7-ジオキソ-6、7-ジヒドロチアゾロ[3,2-a]ピリミジン、シクロヘキサン-1、3-ジオン、3、4-ジヒドロイソキノリン-4-オン、1、3-ジオキサン-4、6-ジオン、バルビツール酸、2-チオバルビツール酸、クロマン-2、4-ジオン、インダゾリン-2-オン、ピリド[1, 2-a]ピリミジン-1、3-ジオン、ピラゾロ[1, 5-b]キナゾロン、ピラゾロ[1, 5-a]ベンゾイミダゾール、ピラゾロピリドン、1、2、3、4-テトラヒドロキノリン-2、4-ジオン、3-オキソ-2、3-ジヒドロベンゾ[d]チオフェン-1、1-ジオキサイド、3-ジシアノメチーン-2、3-ジヒドロベンゾ[d]チオフェン-1、1-

ジオキサイドの核。

【0071】

さらに、これらの核を形成しているカルボニル基もしくはチオカルボニル基を、酸性核の活性メチレン位で置換したエキソメチレン構造を有する核、及び、非環式の酸性末端基の原料となるケトメチレンやシアノメチレンなどの構造を有する活性メチレン化合物の活性メチレン位で置換したエキソメチレン構造を有する核。

【0072】

これらの酸性核、及び非環式の酸性末端基には、前述の置換基Vで示した置換基又は環が、置換していても、縮環していても良い。

【0073】

Z_{14} と Z_{14}' と $(N-R_{14})\alpha_{11}$ 、 Z_{18} と Z_{18}' と $(N-R_{18})\alpha_{13}$ 、及び Z_{19} と Z_{19}' と $(N-R_{19})\alpha_{14}$ として好ましくは、ヒダントイン、2または4-チオヒダントイン、2-オキサゾリン-5-オン、2-チオオキサゾリン-2、4-ジオン、チアゾリジン-2、4-ジオン、ローダニン、チアゾリジン-2、4-ジチオン、バルビツール酸、2-チオバルビツール酸であり、さらに好ましくは、ヒダントイン、2または4-チオヒダントイン、2-オキサゾリン-5-オン、ローダニン、バルビツール酸、2-チオバルビツール酸である。

【0074】

一般式(III)、または(V)で表されるメチン色素が、一般式(I)中の D_1 で表される発色団を表す場合は、特に好ましくは2または4-チオヒダントイン、2-オキサゾリン-5-オン、ローダニンである。

【0075】

一般式(III)、または(V)で表されるメチン色素が、一般式(I)中の D_2 で表される発色団を表す場合は、特に好ましくはバルビツール酸である。

【0076】

Z_{16} と Z_{16}' と $(N-R_{16})\alpha_{12}$ によって形成される複素環としては、前述の Z_{14} と Z_{14}' と $(N-R_{14})\alpha_{11}$ 、 Z_{18} と Z_{18}' と $(N-R_{18})\alpha_{13}$ 、及び Z_{19} と Z_{19}' と $(N-R_{19})\alpha_{14}$ の複素環の説明で述べたものと同じものが挙げられ

る。好ましくは前述の Z_{14} と Z_{14}' と $(N-R_{14}) q_{11}$ 、 Z_{18} と Z_{18}' と $(N-R_{18}) q_{13}$ 、及び Z_{19} と Z_{19}' と $(N-R_{19}) q_{14}$ の複素環の説明で述べた酸性核からオキソ基、又はチオキソ基を除いたものである。

【0077】

さらに好ましくは、前述の Z_{14} と Z_{14}' と $(N-R_{14}) q_{11}$ 、 Z_{18} と Z_{18}' と $(N-R_{18}) q_{13}$ 、及び Z_{19} と Z_{19}' と $(N-R_{19}) q_{14}$ の具体的として挙げた酸性核からオキソ基、又はチオキソ基を除いたものであり、

【0078】

さらに好ましくはヒダントイン、2または4-チオヒダントイン、2-オキサゾリン-5-オン、2-チオオキサゾリン-2、4-ジオン、チアゾリジン-2、4-ジオン、ローダニン、チアゾリジン-2、4-ジチオン、バルビツール酸、2-チオバルビツール酸からオキソ基、又はチオキソ基を除いたものであり、特に好ましくは、ヒダントイン、2または4-チオヒダントイン、2-オキサゾリン-5-オン、ローダニン、バルビツール酸、2-チオバルビツール酸からオキソ基、又はチオキソ基を除いたものであり、最も好ましくは2または4-チオヒダントイン、2-オキサゾリン-5-オン、ローダニンからオキソ基、又はチオキソ基を除いたものである。

【0079】

q_{12} は0又は1であるが、好ましくは1である。

【0080】

R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} 、 R_{17} 、 R_{18} 、及び R_{19} は水素原子、アルキル基、アリール基、及び複素環基であり、好ましくはアルキル基、アリール基、及び複素環基である。 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} 、 R_{17} 、 R_{18} 、及び R_{19} として表されるアルキル基、アリール基、及び複素環基として、具体的には、例えば、炭素原子1から18、好ましくは1から7、特に好ましくは1から4の無置換アルキル基（例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ヘキシル、オクチル、ドデシル、オクタデシル）、炭素原子1から18、好ましくは1から7、特に好ましくは1から4の置換アルキル基（例えば置換基として前述のWが置換したアルキル基が挙げられる。特に、上述

した酸基を持つアルキル基が好ましい。好ましくはアラルキル基（例えばベンジル、2-フェニルエチル）、不飽和炭化水素基（例えばアリル基、ビニル基、すなわち、ここでは置換アルキル基にアルケニル基、アルキニル基も含まれることとする。）、ヒドロキシアルキル基（例えば、2-ヒドロキシエチル、3-ヒドロキシプロピル）、カルボキシアルキル基（例えば、2-カルボキシエチル、3-カルボキシプロピル、4-カルボキシブチル、カルボキシメチル）、アルコキシアルキル基（例えば、2-メトキシエチル、2-(2-メトキシエトキシ)エチル）、アリーロキシアルキル基（例えば2-フェノキシエチル、2-(1-ナフトキシ)エチル）、アルコキシカルボニルアルキル基（例えばエトキシカルボニルメチル、2-ベンジルオキシカルボニルエチル）、アリーロキシカルボニルアルキル基（例えば3-フェノキシカルボニルプロピル）、アシルオキシアルキル基（例えば2-アセチルオキシエチル）、アシルアルキル基（例えば2-アセチルエチル）、カルバモイルアルキル基（例えば2-モルホリノカルボニルエチル）、スルファモイルアルキル基（例えばN, N-ジメチルスルファモイルメチル）、スルホアルキル基（例えば、2-スルホエチル、3-スルホプロピル、3-スルホブチル、4-スルホブチル、2-[3-スルホプロポキシ]エチル、2-ヒドロキシ-3-スルホプロピル、3-スルホプロポキシエトキシエチル）、スルホアルケニル基、スルファトアルキル基（例えば、2-スルファトエチル基、3-スルファトプロピル、4-スルファトブチル）、複素環置換アルキル基（例えば2-(ピロリジン-2-オン-1-イル)エチル、テトラヒドロフルフリル）、アルキルスルホニルカルバモイルアルキル基（例えばメタンスルホニルカルバモイルメチル基）、アシルカルバモイルアルキル基（例えばアセチルカルバモイルメチル基）、アシルスルファモイルアルキル基（例えばアセチルスルファモイルメチル基）、アルキルスルフォニルスルファモイルアルキル基（例えばメタンスルフォニルスルファモイルメチル基）}、炭素数6から20、好ましくは炭素数6から10、さらに好ましくは炭素数6から8の、無置換または置換アリール基（置換基の例としては前述のWが置換したアリール基が挙げられ、例えばフェニル基、1-ナフチル基、p-メトキシフェニル基、p-メチルフェニル基、p-クロロフェニル基）、炭素数1から20、好ましくは炭素数3から10、

さらに好ましくは炭素数4から8の、無置換または置換複素環基（置換基の例としては前述のWが置換した複素環基が挙げられ、例えば2-フリル基、2-チエニル基、2-ピリジル基、3-ピラゾリル、3-イソオキサゾリル、3-イソチアゾリル、2-イミダゾリル、2-オキサゾリル、2-チアゾリル、2-ピリダジル、2-ピリミジル、3-ピラジル、2-(1,3,5-トリアゾリル)、3-(1,2,4-トリアゾリル)、5-テトラゾリル、5-メチル-2-チエニル基、4-メトキシ-2-ピリジル基）が挙げられる。

【0081】

一般式(II)、(III)、(IV)、または(V)で表されるメチン色素が、一般式(I)中のD₁で表される発色団を表すとき、R₁₁、R₁₂、R₁₃、R₁₄、R₁₅、R₁₆、R₁₇、R₁₈、及びR₁₉で表される置換基として好ましくは無置換アルキル基、置換アルキル基であり、置換アルキル基として好ましくは上述の酸基を持つアルキル基である。酸基として、好ましくはスルホ基、カルボキシル基、-CONH₂-基、-CONHCO-基、-SO₂NHSO₂-基であり、特に好ましくは、スルホ基、カルボキシル基であり、最も好ましくはスルホ基である。

【0082】

一般式(II)、(III)、(IV)、または(V)で表されるメチン色素が、一般式(I)中のD₂で表される発色団を表すとき、R₁₁、R₁₂、R₁₃、R₁₄、R₁₅、R₁₆、R₁₇、R₁₈、及びR₁₉で表される置換基として好ましくは、無置換アルキル基、置換アルキル基であり、さらに好ましくは上述の酸基を持つアルキル基である。酸基として、好ましくはスルホ基、カルボキシル基、-CONHSO₂-基、-CONHCO-基、-SO₂NHSO₂-基であり、特に好ましくは、スルホ基、カルボキシル基であり、最も好ましくはスルホ基である。

【0083】

L₁₁、L₁₂、L₁₃、L₁₄、L₁₅、L₁₆、L₁₇、L₁₈、L₁₉、L₂₀、L₂₁、L₂₂、L₂₃、L₂₄、L₂₅、L₂₆、L₂₇、L₂₈、L₂₉、L₃₀、L₃₁、L₃₂、及びL₃₃はそれぞれ独立にメチン基を表す。L₁～L₃₃で表されるメチン基は置換基を有していても良く、置換基としては前述のWが挙げられる。例えば置換又は無置換の炭素数1から15、好ましくは炭素数1から10、特に好ましくは炭素数1から

5のアルキル基（例えば、メチル、エチル、2-カルボキシエチル）、置換または無置換の炭素数6から20、好ましくは炭素数6から15、更に好ましくは炭素数6から10のアリール基（例えばフェニル、o-カルボキシフェニル）、置換または無置換の炭素数3から20、好ましくは炭素数4から15、更に好ましくは炭素数6から10の複素環基（例えばN, N-ジメチルバルビツール酸基）、ハロゲン原子（例えば塩素、臭素、沃素、フッ素）、炭素数1から15、好ましくは炭素数1から10、更に好ましくは炭素数1から5のアルコキシ基（例えばメトキシ、エトキシ）、炭素数0から15、好ましくは炭素数2から10、更に好ましくは炭素数4から10のアミノ基（例えばメチルアミノ、N, N-ジメチルアミノ、N-メチル-N-フェニルアミノ、N-メチルピペラジノ）、炭素数1から15、好ましくは炭素数1から10、更に好ましくは炭素数1から5のアルキルチオ基（例えばメチルチオ、エチルチオ）、炭素数6から20、好ましくは炭素数6から12、更に好ましくは炭素数6から10のアリールチオ基（例えばフェニルチオ、p-メチルフェニルチオ）などが挙げられる。また他のメチン基と環を形成してもよく、もしくは $Z_{11} \sim Z_{19}$ 、 $R_{11} \sim R_{19}$ と共に環を形成することもできる。

【0084】

L_{11} 、 L_{12} 、 L_{16} 、 L_{17} 、 L_{18} 、 L_{19} 、 L_{22} 、 L_{23} 、 L_{29} 、及び L_{30} として好ましくは、無置換メチン基である。

【0085】

n_{11} 、 n_{12} 、 n_{13} 、 n_{14} 、及び n_{15} はそれぞれ独立に0、1、2、3または4を表す。好ましくは0、1、2、3であり、更に好ましくは0、1、2であり、特に好ましくは0、1である。 n_{11} 、 n_{12} 、 n_{13} 、 n_{14} 、及び n_{15} が2以上の時、メチン基が繰り返されるが同一である必要はない。

【0086】

p_{11} 、 p_{12} 、 p_{13} 、 p_{14} 、及び p_{15} はそれぞれ独立に0または1を表す。好ましくは0である。

【0087】

M_1 、 M_{11} 、 M_{12} 、 M_{13} 、及び M_{14} は色素のイオン電荷を中性にするために必

要であるとき、陽イオン又は陰イオンの存在を示すために式の中に含められている。典型的な陽イオンとしては水素イオン (H^+)、アルカリ金属イオン（例えばナトリウムイオン、カリウムイオン、リチウムイオン）、アルカリ土類金属イオン（例えばカルシウムイオン）などの無機陽イオン、アンモニウムイオン（例えば、アンモニウムイオン、テトラアルキルアンモニウムイオン、トリエチルアンモニウムイオン、ピリジニウムイオン、エチルピリジニウムイオン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセニウムイオン）などの有機イオンが挙げられる。陰イオンは無機陰イオンあるいは有機陰イオンのいずれであってもよく、ハロゲン陰イオン（例えばフッ素イオン、塩素イオン、ヨウ素イオン）、置換アリールスルホン酸イオン（例えばp-トルエンスルホン酸イオン、p-クロルベンゼンスルホン酸イオン）、アリールジスルホン酸イオン（例えば1, 3-ベンゼンジスルホン酸イオン、1, 5-ナフタレンジスルホン酸イオン、2, 6-ナフタレンジスルホン酸イオン）、アルキル硫酸イオン（例えばメチル硫酸イオン）、硫酸イオン、チオシアニ酸イオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、ピクリン酸イオン、酢酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオンが挙げられる。さらに、イオン性ポリマー又は色素と逆電荷を有する他の色素を用いても良い。また、 CO_2^- 、 SO_3^- は、対イオンとして水素イオンを持つときは CO_2H 、 SO_3H と表記することも可能である。

【0088】

m_1 、 m_{11} 、 m_{12} 、 m_{13} 、及び m_{14} は電荷を均衡させるのに必要な0以上の数を表し、好ましくは0～4の数であり、さらに好ましくは0～1の数であり、分子内で塩を形成する場合には0である。

【0089】

一般式 (AI)について説明する。 Z_{51} は単環の含窒素複素環を形成するのに必要な原子群を表し、これらに芳香族環が縮環することはないが、好ましくは前述した単環の複素環からなる塩基性核で説明したものが挙げられ、同様なものが好ましい。これらの複素環は置換していても置換していないても良いが、好ましくは無置換の場合か、酸基が置換している場合であり、さらに好ましくは酸基が置換している場合である。酸基として、好ましくはスルホ基、カルボキシル基、-

CONHSO_2 ー基、 $-\text{CONHCO}-$ 基、 $-\text{SO}_2\text{NHSO}_2$ ー基であり、さらに好ましくは、スルホ基、カルボキシル基であり、特に好ましくはスルホ基である。 R_{51} は水素原子、アルキル基、アリール基、又は複素環基であるが、前述の R_{11} などと同様なものが挙げられ、同様なものが好ましい。 Q_{51} は一般式(I)で表される化合物がメチン色素を形成するのに必要な基を表すが、前述のメチン色素発色団の説明したものが挙げられ、同様なものが好ましい。 L_{51} 及び L_{52} はメチン基を表すが、前述の L_{11} 及び L_{12} と同様なものが挙げられ、同様なものが好ましい。 P_{51} は0または1を表し、好ましくは0である。 M_{51} は電荷均衡対イオンを表し、 m_{51} は分子の電荷を中和するのに必要な数を表すが、それぞれ前述の M_{11} 、 m_{11} と同様なものが挙げられ、同様なものが好ましい。

【0090】

次に、一般式(MII)について説明する。式中、 X_{51} 、 X_{52} 、及び X_{53} は、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、窒素原子、又は炭素原子を表すが、好ましくは、 X_{51} が酸素原子、硫黄原子であり、 X_{52} が炭素原子であり、 X_{53} が窒素原子、又は炭素原子である場合である。

なお、 X_{52} と X_{53} の間の結合は、1重結合であっても、2重結合であっても良いが、好ましくは2重結合の場合である。 V_{51} 、 V_{52} 、及び V_{53} は、水素原子、又は置換基を表す。但し、 V_{51} 、 V_{52} 、及び V_{53} は、これらが互いに結合して芳香族環を形成することはない。また、芳香族環以外の環は形成していても良いが、形成していない方が好ましい。置換基としては、例えば前述のWが挙げられる。 V_{51} 、 V_{52} 、及び V_{53} として好ましくは、水素原子、又は非芳香族置換基であり、さらに好ましくは水素原子、又は酸基であり、さらに好ましくは酸基である。

酸基として、好ましくはスルホ基、カルボキシル基、 $-\text{CONHSO}_2$ ー基、 $-\text{CONHCO}-$ 基、 $-\text{SO}_2\text{NHSO}_2$ ー基であり、さらに好ましくは、スルホ基、カルボキシル基であり、特に好ましくはスルホ基である。

【0091】

X_{52} と X_{53} の間の結合が1重結合の場合、 X_{51} が炭素原子の場合 q_{51} は2、窒素原子の場合 q_{51} は1、それ以外の原子の場合 q_{51} は0である。 X_{52} が炭素原子の場合 q_{52} は2、窒素原子の場合 q_{52} は1、それ以外の原子の場合 q_{52} は0であ

る。 X_{53} が炭素原子の場合 q_{53} は2、窒素原子の場合 q_{53} は1、それ以外の原子の場合 q_{53} は0である。 q_{51} 、 q_{52} 、及び q_{53} が2のとき、 V_{51} 、 V_{52} 、及び V_{53} が繰り返されるが、同一である必要はない。

X_{52} と X_{53} の間の結合が2重結合の場合、 X_{51} が炭素原子の場合 q_{51} は2、窒素原子の場合 q_{51} は1、それ以外の原子の場合 q_{51} は0である。 X_{52} が炭素原子の場合 q_{52} は1、それ以外の原子の場合 q_{52} は0である。 X_{53} が炭素原子の場合 q_{53} は1、それ以外の原子の場合 q_{53} は0である。 q_{51} が2のとき V_{51} が繰り返されるが、同一である必要はない。

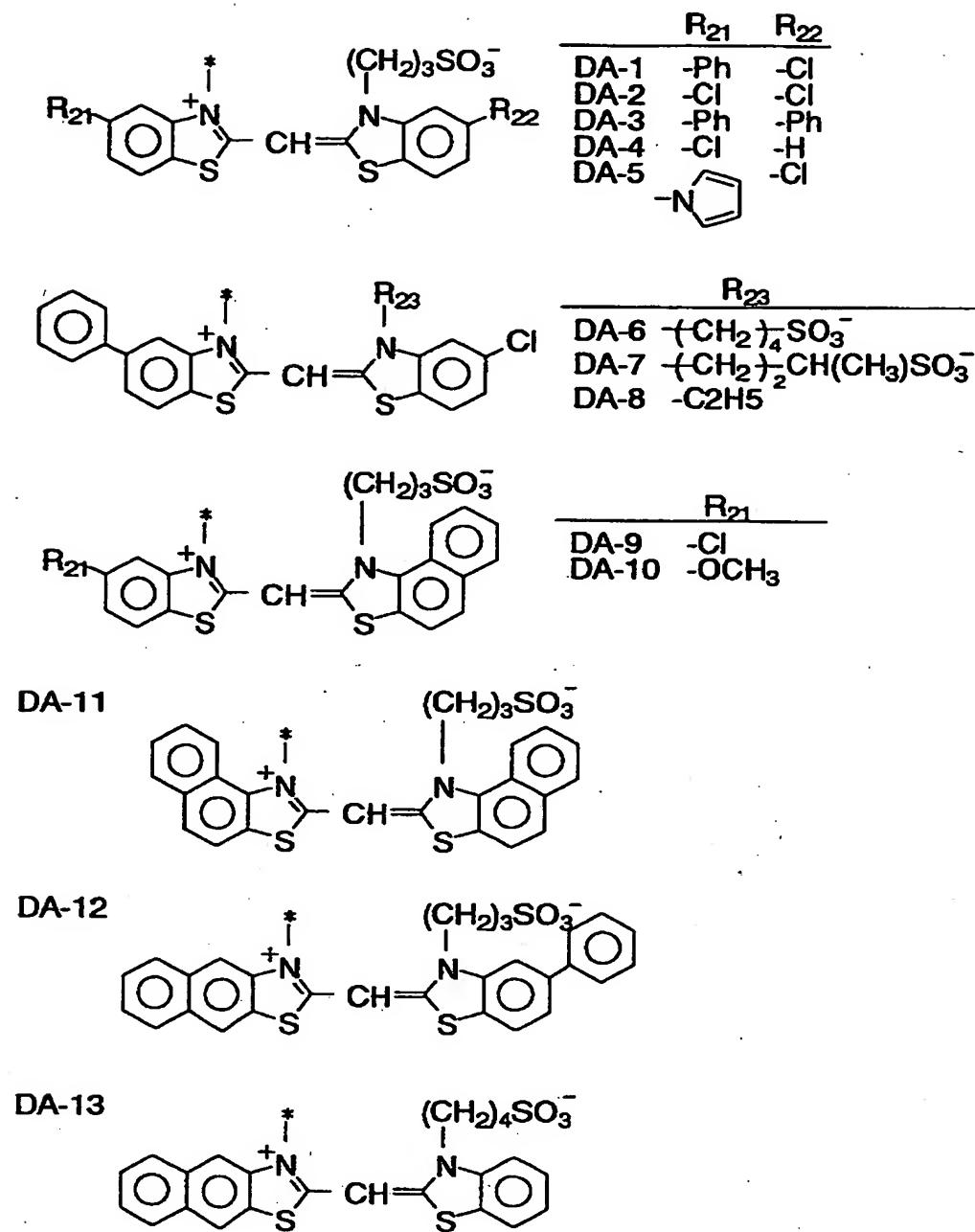
【0092】

次に、発明の実施の形態の説明で詳細に述べた、本発明の色素のうち、特に好ましい技術で使われる色素の具体例だけを以下に示す。もちろん、本発明はこれらに限定されるものではない。

まず、本発明のD₁ーの具体例を示す。

【0093】

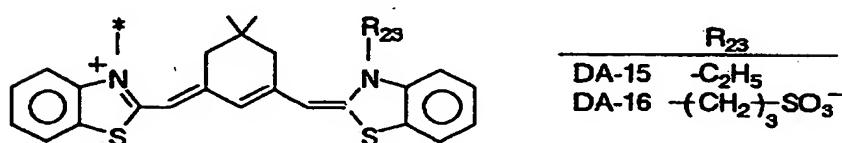
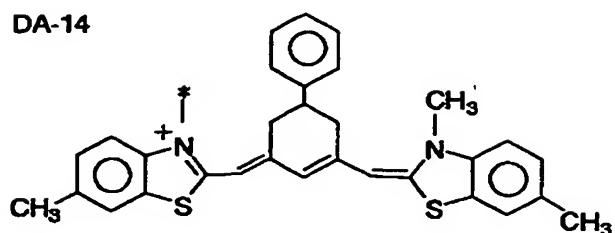
【化9】



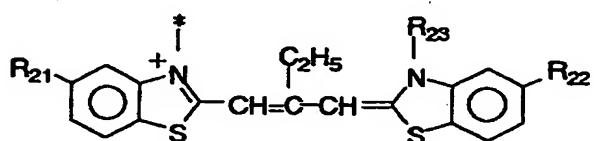
【0094】

【化10】

DA-14

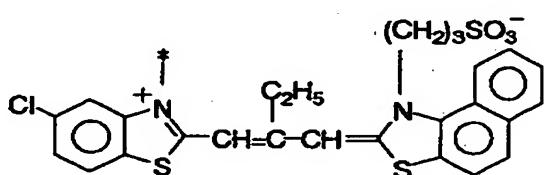


DA-15 $\xrightarrow{R_{23}}$
 DA-16 $\xrightarrow{-C_2H_5}$
 $\xrightarrow{-(CH_2)_3SO_3^-}$

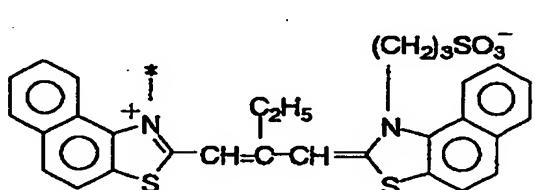


	R ₂₁	R ₂₂	R ₂₃
DA-17	-Cl	-Cl	$-(CH_2)_3SO_3^-$
DA-18	-CH ₃	-CH ₃	$-(CH_2)_3SO_3^-$
DA-19	-Cl	-Cl	$-CH_2CONH-(CH_2)_3SO_3^-$
DA-20	-Cl	-Cl	$-CH_2CH(OH)CH_2SO_3^-$

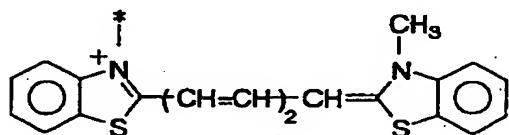
DA-21



DA-22

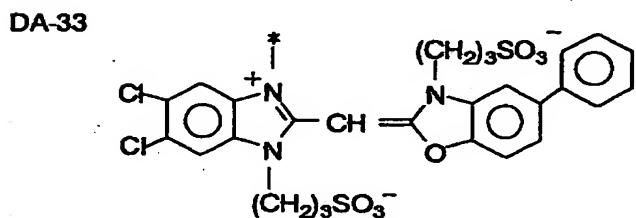
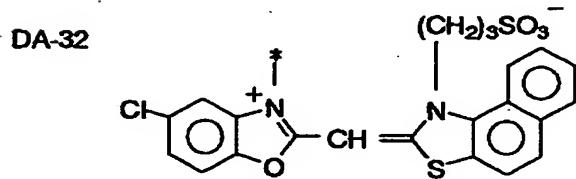
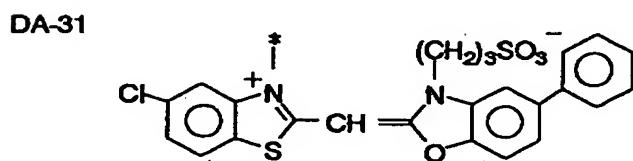
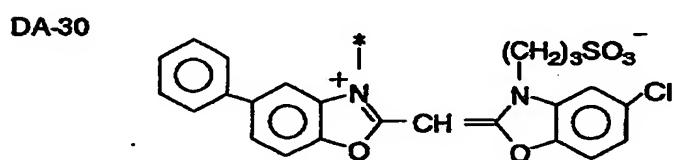
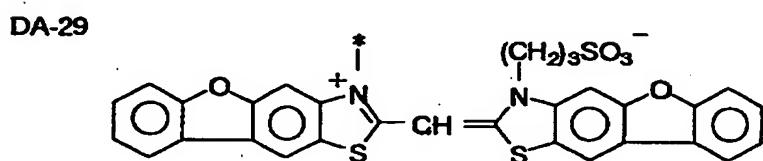
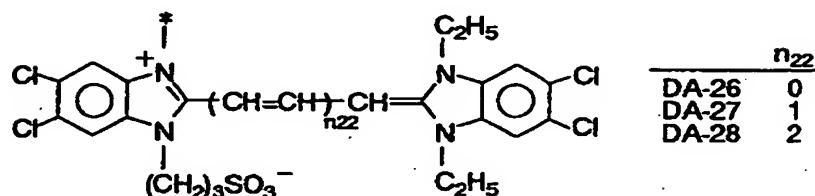
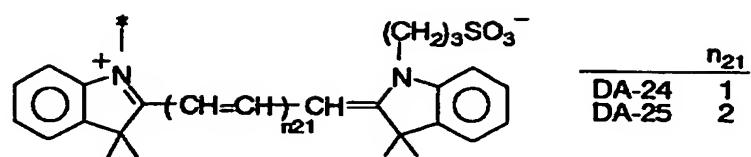


DA-23



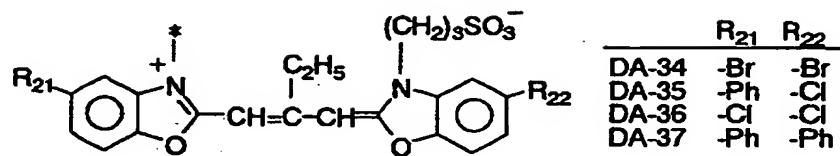
【0095】

【化11】

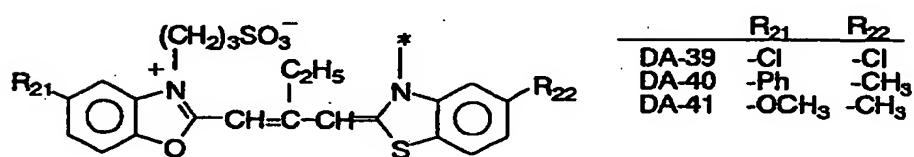
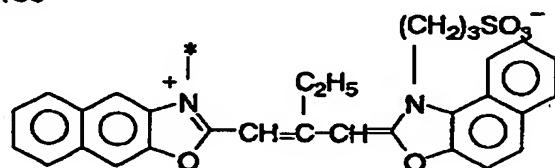


【0096】

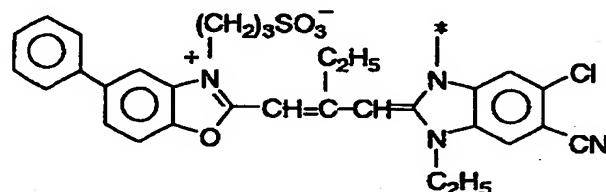
【化12】



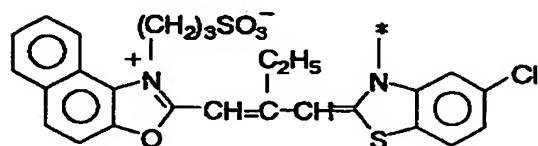
DA-38



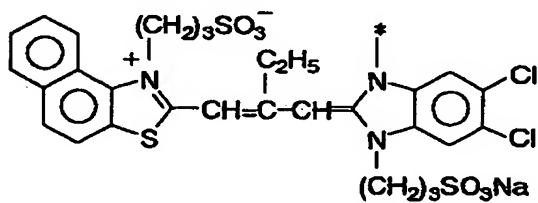
DA-42



DA-43

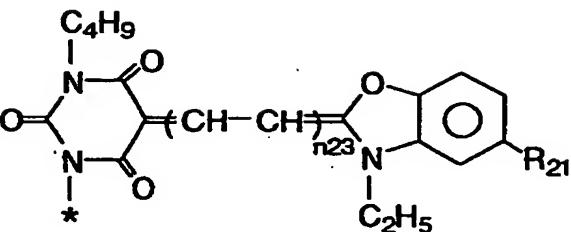
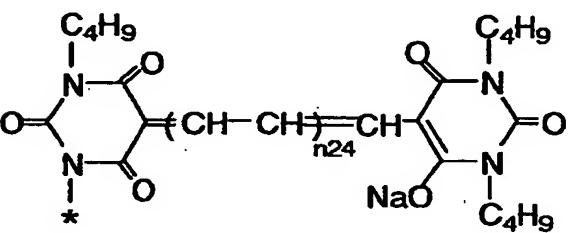
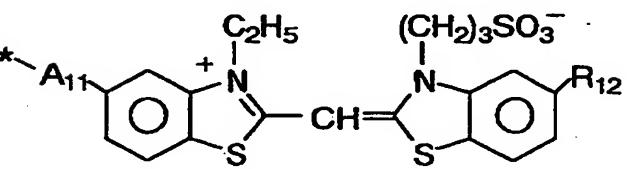
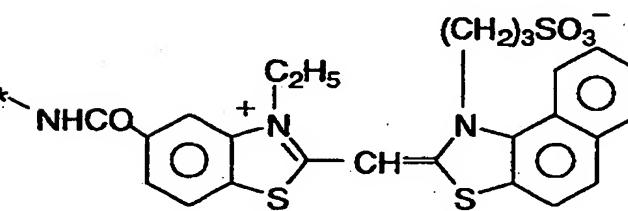
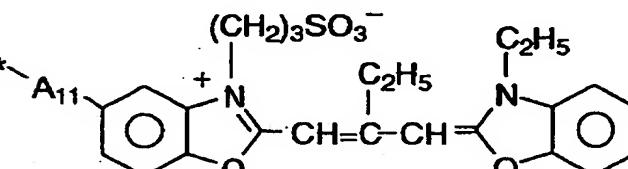


DA-44



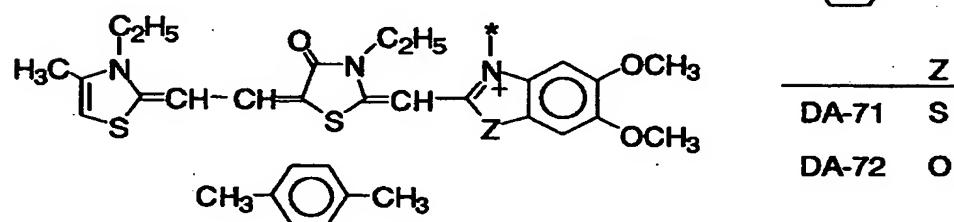
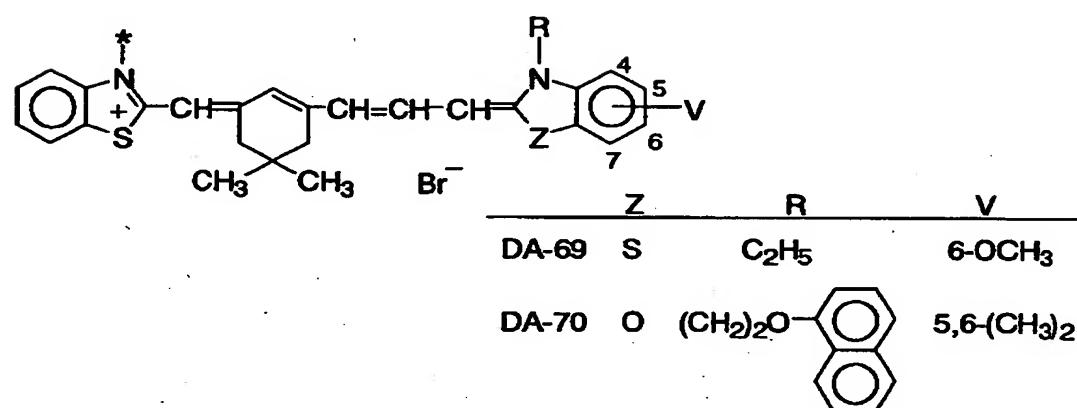
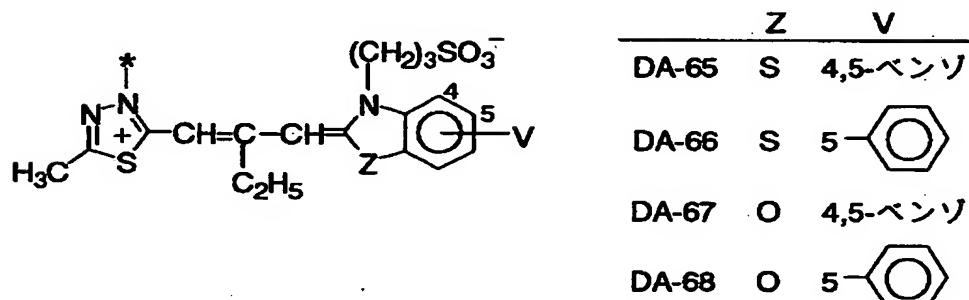
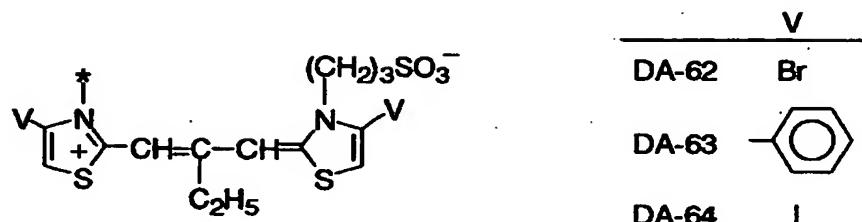
【0097】

【化13】

	<u>n₂₃</u> R ₂₁	
	DA-45	1 H
	DA-46	1 -SO ₃ Na
	DA-47	2 H
	<u>n₂₄</u>	
	DA-48	0
	DA-49	1
	DA-50	2
	<u>A₁₁</u> R ₁₂	
	DA-51	-O- -Ph
	DA-52	-OC- "
	DA-53	-NHCO- "
	DA-54	-NHSO ₂ - "
	DA-55	-CONH- "
	DA-56	-SO ₂ NH- "
	DA-57	-NHCO- -Cl
	DA-58	
	DA-59	
	<u>A₁₁</u> R ₁₂	
	DA-60	-NHCO- -Br
	DA-61	-CONH- -Cl

【0098】

【化14】

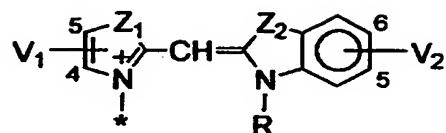


【0099】

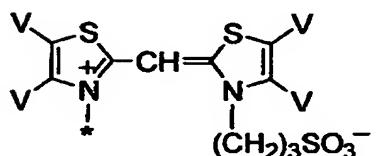
次に、本発明の-D₂の具体例を示す。

【1000】

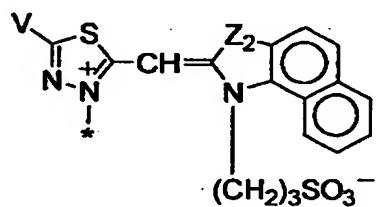
【化15】

-D₂残基の例

	Z ₁	Z ₂	V ₁	V ₂	R
DB-1	S	S	4-SO ₃ ⁻	5-SO ₃ Na	C ₂ H ₅
DB-2	S	O	H	5-SO ₃ ⁻	C ₂ H ₅
DB-3	O	S	H	6-SO ₃ ⁻	(CH ₂) ₃ SO ₃ Na
DB-4	S	Se	4-CH ₃	6-CO ₂ H	(CH ₂) ₃ SO ₃ ⁻



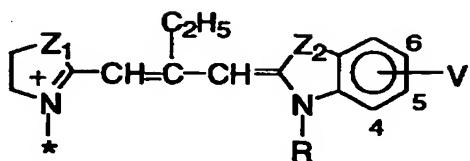
	V
DB-5	OH
DB-6	OCH ₃



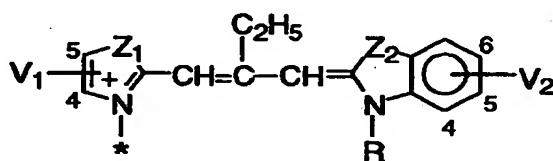
	V	Z ₂
DB-7	SO ₃ K	S
DB-8	CH ₃	O

【0101】

【化16】



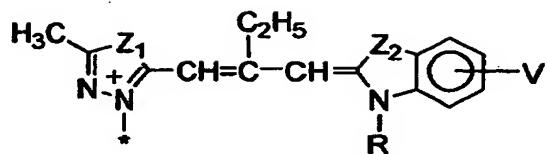
	Z ₁	Z ₂	V	R
DB-9	S	O	5-SO ₃ ⁻	(CH ₂) ₃ SO ₃ Na
DB-10	O	S	6-SO ₃ ⁻	C ₂ H ₅
DB-11	S	O	5,6-ベンゾ	(CH ₂) ₃ SO ₃ ⁻



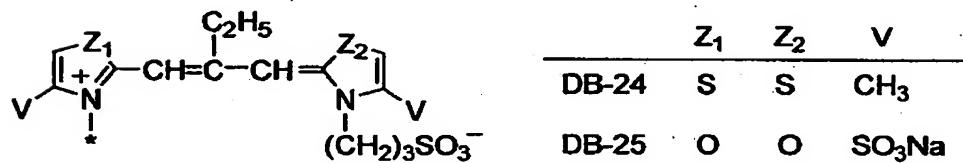
	Z ₁	Z ₂	V ₁	V ₂	R
DB-12	O	S	4-CH ₃	5-SO ₃ ⁻	C ₂ H ₅
DB-13	S	S	4-CH ₃	6-SO ₃ ⁻	(CH ₂) ₃ SO ₃ Na
DB-14	S	O	5-SO ₃ ⁻	5,6-ベンゾ	(CH ₂) ₂ SO ₃ Na
DB-15	S	S	4-OH	6-SO ₃ ⁻	(CH ₂) ₄ SO ₃ K
DB-16	O	N-C ₂ H ₅	4-CH ₃	5,6-Cl ₂	(CH ₂) ₄ SO ₃ K
DB-17	O	O	5-CH ₂ OH	6-CO ₂ ⁻	CH ₂ CO ₂ H
DB-18	S	S	5-CH ₃	6-SO ₃ ⁻	CH ₂ CONHSO ₂ CH ₃

【0102】

【化17】



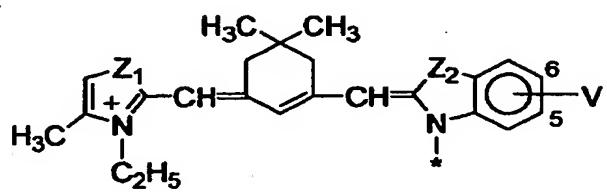
	Z ₁	Z ₂	V	R
DB-19	S	O	5,6-ベンゾ	CH ₂ CO ₂ ⁻
DB-20	S	S	6-SO ₃ ⁻	(CH ₂) ₃ SO ₃ Na
DB-21	S	Se	6-SO ₃ ⁻	(CH ₂) ₂ CHSO ₃ K CH ₃
DB-22	O	O	5-SO ₃ ⁻	(CH ₂) ₂ OSO ₃ Na
DB-23	NaO ₃ S			
				(CH ₂) ₃ SO ₃ ⁻



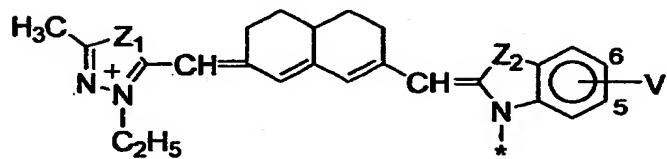
	Z ₁	Z ₂	V
DB-24	S	S	CH ₃
DB-25	O	O	SO ₃ Na

【0103】

【化18】



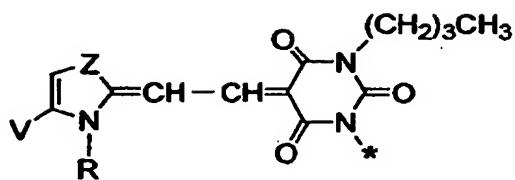
	Z ₁	Z ₂	V
DB-26	S	S	5-SO ₃ ⁻
DB-27	S	O	5-SO ₃ ⁻
DB-28	O	Se	5-SO ₃ ⁻



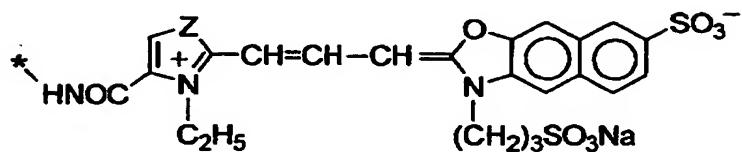
	Z ₁	Z ₂	V
DB-29	S	S	5-SO ₃ ⁻
DB-30	O	O	5-SO ₃ ⁻

【0104】

【化19】



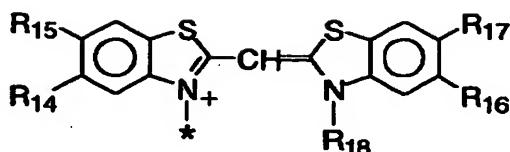
	Z	V	R
DB-31	S	CH ₃	(CH ₂) ₃ SO ₃ Na
DB-32	O	SO ₃ Na	C ₂ H ₅
DB-33	S	SO ₃ Na	C ₂ H ₅



	Z
DB-34	S
DB-35	O

【0105】

【化20】



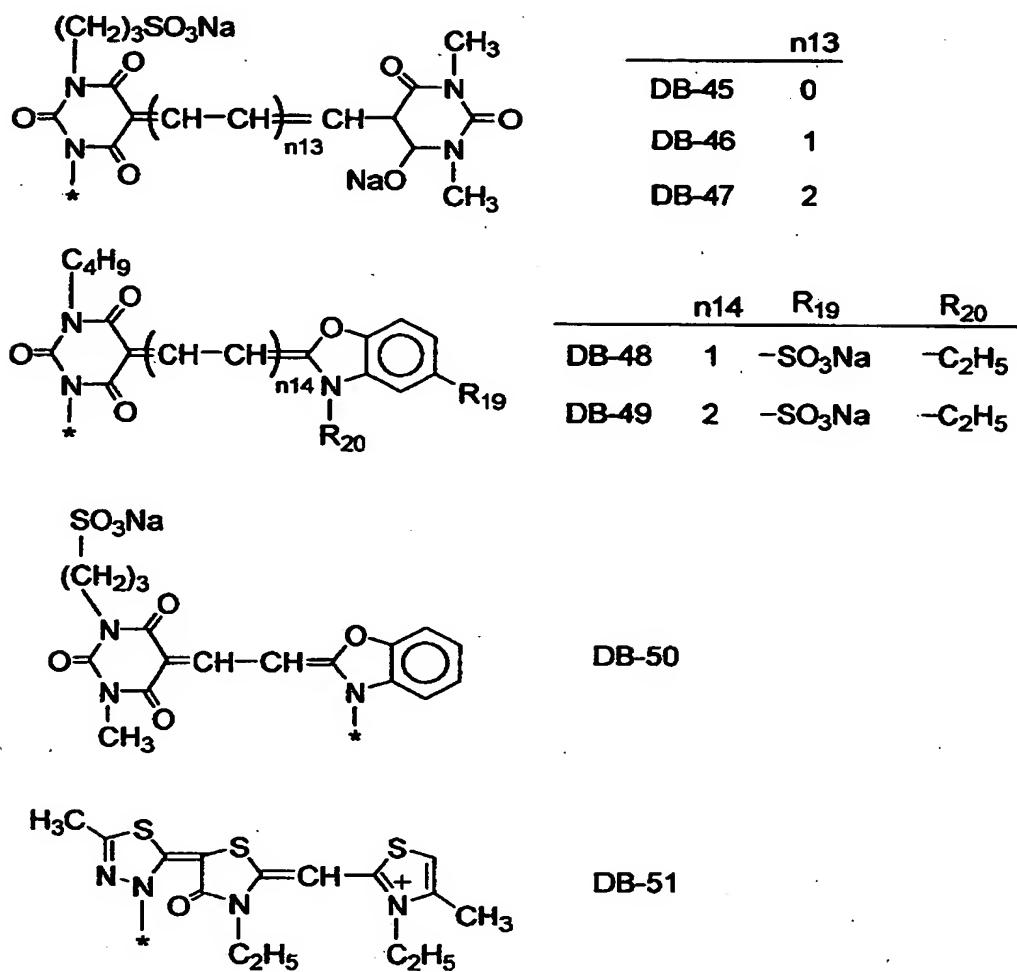
	R ₁₄	R ₁₅	R ₁₆	R ₁₇	R ₁₈
DB-36	-SO ₃ ⁻	H	H	-SO ₃ Na	-C ₂ H ₅
DB-37	-SO ₃ Na	H		H	-SO ₃ Na -(CH ₂) ₃ SO ₃ ⁻
DB-38	H	H	H	-SO ₃ Na	-(CH ₂) ₃ SO ₃ ⁻
DB-39	H	-O-(CH ₂) ₄ SO ₃ Na	H	H	-(CH ₂) ₃ SO ₃ ⁻

	R ₁₄	R ₁₆
	DB-40	-SO ₃ Na - SO ₃ Na
DB-41	-Cl	-OPO ₃ Na ₂
DB-42	H	-O-(CH ₂) ₃ SO ₃ K

	R ₁₈
	DB-43 H
DB-44	-SO ₃ Na

【0.106】

【化21】

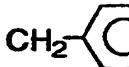
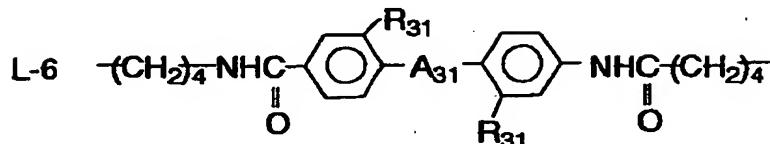


【0107】

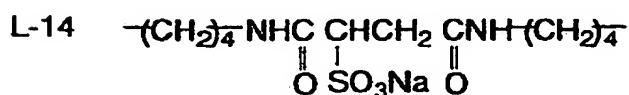
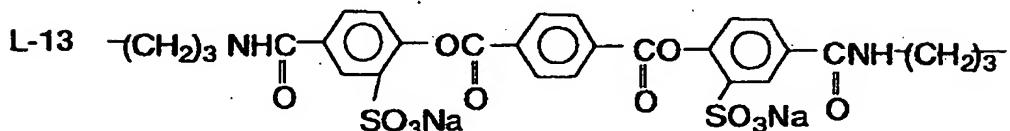
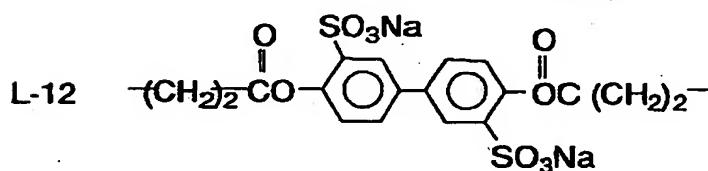
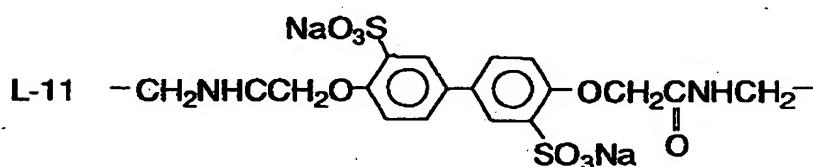
次に、本発明のL aの具体例を示す。

【0108】

【化22】

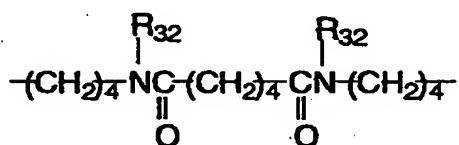
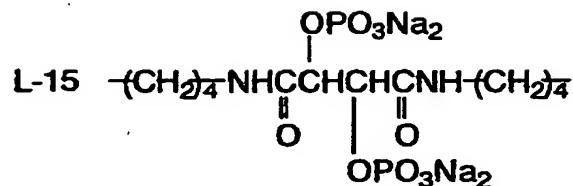
連結鎖-La- の例 (左側がD₁)L-1 -(CH₂)₄L-2 -(CH₂)₈L-3 -(CH₂)₇CH=CH(CH₂)₇L-4 L-5 -CH₂-CH₂-

	A ₃₁	R ₃₁
L-6	-	H
L-7	-	-SO ₃ ⁻ · HNEt(i-Pr) ₂ ⁺
L-8	-O-	H
L-9	-O-	-SO ₃ Na
L-10	-SO ₂ -	H

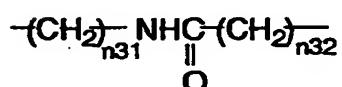
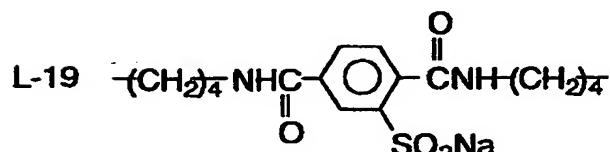


【0109】

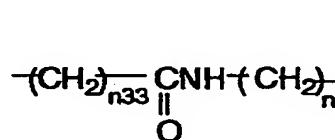
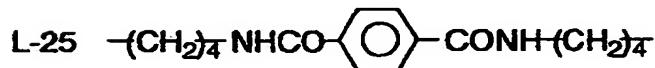
【化23】



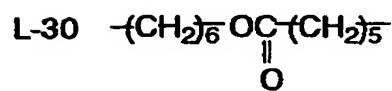
	R_{32}
L-16	$-(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{Na}$
L-17	$-(\text{CH}_2)_2\text{COONa}$
L-18	$-(\text{CH}_2)_2\text{PO}_3\text{Na}_2$



	n_{31}	n_{32}
L-20	4	5
L-21	8	5
L-22	8	1
L-23	4	3
L-24	4	1



	n_{33}	n_{34}
L-27	5	4
L-28	5	8
L-29	1	6

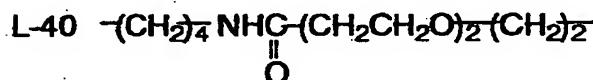
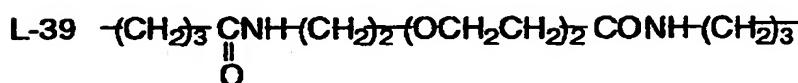


【0110】

【化24】

	n_{35}	n_{36}
$-(CH_2)_2(OCH_2CH_2)_{n_{35}}NHC(=O)-(CH_2)_{n_{36}}$	L-33	2 5
	L-34	2 1
	L-35	3 1

	n_{37}	n_{38}
$-(CH_2)_2(OCH_2CH_2)_{n_{37}}CNH(=O)-(CH_2)_{n_{38}}$	L-36	2 3
	L-37	2 4
	L-38	2 8



	A_{32}
L-44	-S-
$-(CH_2)_2(A_{32}CH_2CH_2)_2NHCO-(CH_2)_5$	L-45
	$\begin{array}{c} -N- \\ \\ CH_3 \end{array}$
	L-46
	$\begin{array}{c} -CH- \\ \\ OH \end{array}$



L-48 —

【0111】

次に、本発明の一般式(I)で表される色素の具体例を示す。

【0112】

【化25】

本発明の色素D1—La—D2の具体例

No.	D1—	La—	D2
(1)	DA-1	L-27	DB-1
(2)	DA-9	L-33	DB-7
(3)	DA-37	L-39	DB-9
(4)	DA-39	L-37	DB-12
(5)	DA-17	L-28	DB-20
(6)	DA-18	L-27	DB-23
(7)	DA-9	L-34	DB-33
(8)	DA-10	L-43	DB-5
(9)	DA-14	L-36	DB-26
(10)	DA-70	L-28	DB-30
(11)	DA-65	L-29	DB-12
(12)	DA-65	L-43	DB-40
(13)	DA-1	L-27	DB-31
(14)	DA-3	L-35	DB-32
(15)	DA-71	L-23	DB-27

【0113】

本発明の色素は、エフ・エム・ハーマー(F.M.Harmer)著「ヘテロサイクリック・コンパウンズ—シアニンダイズ・アンド・リレイティド・コンパウンズ(Heterocyclic Compounds-Cyanine Dyes and Related Compounds)」、ジョン・ウィリー・アンド・サンズ(John Wiley & Sons)社—ニューヨーク、ロンドン、1964年刊、デー・エム・スター・マー(D.M.Sturmer)著「ヘテロサイクリック・コンパウンズ—スペシャル・トピックス・イン・ヘテロサイクリック・ケミストリー(Heterocyclic Compounds-Special topics in heterocyclic chemistry)」、第18章、第14節、第482から515項、ジョン・ウィリー・アンド・サンズ(John Wiley & Sons)社—ニューヨーク、ロンドン、1977年刊、「ロッズ・ケミストリー・オブ・カーボン・コンパウンズ(Rodd's Chemistry of Carbon Compounds)」2nd.Ed.vol.IV,partB,1977刊、第15章、第369から422項、エルセビア・サイエンス・パブリック・カンパニー・インク(Elsevier Science Publishing Company Inc.)社刊、ニューヨーク、などに記載の方法に基づいて合成することができる。

【0114】

本発明において、本発明の増感色素だけでなく、本発明以外の他の増感色素を用いたり、併用しても良い。用いられる色素として、好ましくはシアニン色素、メロシアニン色素、ロダシアニン色素、3核メロシアニン色素、4核メロシアニン色素、アロポーラー色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素などが挙げられる。さらに好ましくはシアニン色素、メロシアニン色素、ロダシアニン色素であり、特に好ましくはシアニン色素である。これらの色素の詳細については、エフ・エム・ハーマー(F.M.Harmer)著「ヘテロサイクリック・コンパウンズ-シアニンダイズ・アンド・リレイティド・コンパウンズ(Heterocyclic Compounds-Cyanine Dyes and Related Compounds)」、ジョン・ウィリー・アンド・サンズ(John Wiley & Sons)社-ニューヨーク、ロンドン、1964年刊、デー・エム・スターマー(D.M.Sturmer)著「ヘテロサイクリック・コンパウンズ-スペシャル・トピックス・イン・ヘテロサイクリック・ケミストリー(Heterocyclic Compounds-Special topics in heterocyclic chemistry)」、第18章、第14節、第482から515頁などに記載されている。

好ましい色素としては、米国特許第5,994,051号第32~44頁記載、及び米国特許第5,747,236号第30~39頁記載の一般式、及び具体例で示された増感色素が挙げられる。

また、好ましいシアニン色素、メロシアニン色素、ロダシアニン色素の一般式は、米国特許第5,340,694号第21~22欄の(XI)、(XII)、(XIII)に示されているもの(ただし、n12、n15、n17、n18の数は限定せず、0以上の整数(好ましくは4以下)とする。)が挙げられる。

【0115】

これらの増感色素は1種用いても良いが、2種以上用いても良く、増感色素の組み合わせは、特に強色増感の目的でしばしば用いられる。その代表例は米国特許2,688,545号、同2,977,229号、同3,397,060号、同3,522,052号、同3,527,641号、同3,617,293号、同3,628,964号、同3,666,480号、同3,672,898号、同3,679,428号、同3,303,377号、同3,769,301号、

同3, 814, 609号、同3, 837, 862号、同4, 026, 707号、
 英国特許1, 344, 281号、同1, 507, 803号、特公昭43-493
 36号、同53-12375号、特開昭52-110618号、同52-109
 925号などに記載されている。

【0116】

増感色素とともに、それ自身分光増感作用を持たない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない物質であって、強色増感を示す物質を乳剤中に含んで良い。

【0117】

本発明における分光増感において有用な強色増感剤（例えば、ピリミジルアミノ化合物、トリアジニルアミノ化合物、アゾリウム化合物、アミノスチリル化合物、芳香族有機酸ホルムアルデヒド縮合物、アザインデン化合物、カドミウム塩）及び強色増感剤と増感色素の組み合わせは、例えば米国特許3, 511, 664号、同3, 615, 613号、同3, 615, 632号、同3, 615, 641号、同4, 596, 767号、同4, 945, 038号、同4, 965, 182号、同4, 965, 182号、同2, 933, 390号、同3, 635, 721号、同3, 743, 510号、同3, 617, 295号、同3, 635, 721号等に記載されており、その使用法に関しても上記の特許に記載されている方法が好ましい。

【0118】

本発明の増感色素（また、その他の増感色素、強色増感剤についても同様）を本発明のハロゲン化銀乳剤中に添加する時期は、これまで有用である事が認められている乳剤調製の如何なる工程中であってもよい。例えば、米国特許2, 735, 766号、同3, 628, 960号、同4, 183, 756号、同4, 225, 666号、特開昭58-184142号、同60-196749号等に開示されているように、ハロゲン化銀の粒子形成工程または／及び脱塩前の時期、脱塩工程中及び／または脱塩後から化学熟成の開始前迄の時期、特開昭58-113920号等に開示されているように、化学熟成の直前または工程中の時期、化学熟成後塗布迄の時期の乳剤が塗布される前なら如何なる時期、工程に於いて添加されても良い。また、米国特許4, 225, 666号、特開昭58-7629

号等に開示されているように、同一化合物を単独で、または異種構造の化合物と組み合わせて、例えば、粒子形成工程中と化学熟成工程中または化学熟成完了後とに分けたり、化学熟成の前または工程中と完了後とに分けるなどして分割して添加しても良く、分割して添加する化合物及び化合物の組み合わせの種類をも変えて添加されても良い。

【0119】

本発明の増感色素（また、その他の増感色素、強色増感剤についても同様）の添加量としては、ハロゲン化銀粒子の形状、サイズにより異なり、いずれの添加量でも良いが、ハロゲン化銀1モル当たり、 $1 \times 10^{-6} \sim 8 \times 10^{-3}$ モルで用いることができる。例えば、ハロゲン化銀粒子サイズが0.2~1.3μmの場合には、ハロゲン化銀1モル当たり、 $2 \times 10^{-6} \sim 3.5 \times 10^{-3}$ モルの添加量が好ましく、 $7.5 \times 10^{-6} \sim 1.5 \times 10^{-3}$ モルの添加量がより好ましい。

但し、前述したように本発明の連結色素の色素発色団が多層吸着するのに必要な量を添加することが好ましい。

【0120】

本発明の増感色素（また、その他の増感色素、強色増感剤についても同様）は、直接乳剤中へ分散することができる。また、これらはまず適当な溶媒、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、メチルセロソルブ、アセトン、水、ピリジンあるいはこれらの混合溶媒などの中に溶解され、溶液の形で乳剤中へ添加することもできる。この際、塩基や酸、界面活性剤などの添加物を共存させることもできる。また、溶解に超音波を使用することもできる。また、この化合物の添加方法としては米国特許第3,469,987号などに記載のごとき、該化合物を揮発性の有機溶媒に溶解し、該溶液を親水性コロイド中に分散し、この分散物を乳剤中へ添加する方法、特公昭46-24185号などに記載のごとき、水溶性溶剤中に分散させ、この分散物を乳剤中へ添加する方法、米国特許第3,822,135号に記載のごとき、界面活性剤に化合物を溶解し、該溶液を乳剤中へ添加する方法、特開昭51-74624号に記載のごとき、レッドシフトさせる化合物を用いて溶解し、該溶液を乳剤中へ添加する方法、特開昭50-80826号に記載のごとき、化合物を実質的に水を含まない酸に溶解し、該溶液を乳剤

中へ添加する方法などが用いられる。その他、乳剤中への添加には米国特許第2,912,343号、同3,342,605号、同2,996,287号、同3,429,835号などに記載の方法も用いられる。

【0121】

次に多層吸着について説明する。本発明において、多層吸着とは、ハロゲン化銀粒子表面上に色素発色団が1層より多く積層していることを意味する。本発明においては、多層吸着している場合が好ましい。

【0122】

本発明において光吸収強度とは、単位粒子表面積あたりの増感色素による光吸収面積強度であり、粒子の単位表面積に入射する光量を I_0 、該表面で増感色素に吸収された光量を I としたときの光学濃度 $L \log (I_0 / (I_0 - I))$ を波数(cm^{-1})に対して積分した値と定義する。積分範囲は 5000 cm^{-1} から 35000 cm^{-1} までである。

【0123】

本発明にかかるハロゲン化銀写真乳剤は、分光吸収極大波長が 500 nm 以上の粒子の場合には光吸収強度が100以上、分光吸収極大波長が 500 nm 未満の粒子の場合には光吸収強度が60以上のハロゲン化銀粒子を全ハロゲン化銀粒子投影面積の $1/2$ 以上含むことが好ましい。また、分光吸収極大波長が 500 nm 以上の粒子の場合には、光吸収強度は好ましくは150以上、さらに好ましくは170以上、特に好ましくは200以上、であり、分光吸収極大波長が 500 nm 未満の粒子の場合には、光吸収強度は好ましくは90以上、さらに好ましくは100以上、特に好ましくは120以上である。上限は特にないが、好ましくは2000以下、さらに好ましくは1000以下、特に好ましくは500以下である。

また分光吸収極大波長が 500 nm 未満の粒子に関しては、分光吸収極大波長は 350 nm 以上であることが好ましい。

【0124】

光吸収強度を測定する方法の一例としては、顕微分光光度計を用いる方法を挙げることができる。顕微分光光度計は微小面積の吸収スペクトルが測定できる装

置であり、一粒子の透過スペクトルの測定が可能である。顕微分光法による一粒子の吸収スペクトルの測定については、山下らの報告（日本写真学会、1996年度年次大会講演要旨集、15ページ）を参照することができる。この吸収スペクトルから一粒子あたりの吸収強度が求められるが、粒子を透過する光は上部面と下部面の二面で吸収されるため、粒子表面の単位面積あたりの吸収強度は前述の方法で得られた一粒子あたりの吸収強度の1/2として求めることができる。このとき、吸収スペクトルを積分する区間は光吸収強度の定義上は5000cm⁻¹から35000cm⁻¹であるが、実験上は増感色素による吸収のある区間の前後500cm⁻¹程度を含む区間の積分で構わない。

【0125】

また、光吸収強度は増感色素の振動子強度と単位面積当たりの吸着分子数で一義的に決定される値であり、増感色素の振動子強度、色素吸着量および粒子表面積を求めれば光吸収強度に換算することができる。

増感色素の振動子強度は、増感色素溶液の吸収面積強度（光学濃度×cm⁻¹）に比例する値として実験的に求めることができるので、1Mあたりの色素の吸収面積強度をA（光学濃度×cm⁻¹）、増感色素の吸着量をB（mol/molAg）、粒子表面積をC（m²/molAg）とすれば、次の式により光吸収強度を誤差10%程度の範囲で求めることができる。

$$0.156 \times A \times B / C$$

この式から光吸収強度を算出しても、前述の定義に基づいて測定された光吸収強度（ $\log (I_0 / (I_0 - I))$ ）を波数（cm⁻¹）に対して積分した値）と実質的に同じ値が得られる。

【0126】

光吸収強度を増加させる方法としては、本発明のように多層吸着させる方法が有効である。

【0127】

多層吸着について、さらに詳細に説明する。色素発色団が粒子表面上に1層より多く吸着した状態とは、ハロゲン化銀粒子近傍に束縛された色素が1層より多く存在することを意味し、分散媒中に存在する色素を含まない。また、色素発色

団が粒子表面上に吸着した物質と共有結合で連結されている場合でも、連結基が非常に長く、色素発色団が分散媒中に存在する場合には光吸收強度を増加させる効果が小さく好ましくない場合がある。

【0128】

ここで述べた発色団とは、理化学辞典（第四版、岩波書店、1987年）、985～986頁に記載の分子の吸収帯の主な原因となる原子団を意味し、例えばC=C、N=Nなどの不飽和結合を持つ原子団など、いかなる原子団も可能である。

【0129】

具体的には、一般式(I)のD₁、及びD₂で表わされる色素発色団の具体例として挙げた色素発色団が挙げられる。好ましくはポリメチン発色団が挙げられる。

【0130】

ハロゲン化銀粒子への色素発色団の吸着は、好ましくは1.5層以上、さらに好ましくは1.7層以上、特に好ましくは2層以上である。なお、上限は特にないが、10層以下が好ましく、さらに好ましくは5層以下である。

【0131】

多層吸着状態を評価する一つの方法として、次の方法がある。ハロゲン化銀乳剤に添加される共有結合で色素発色団が連結された増感色素のうち、連結しない状態の個々の色素のなかで、ハロゲン化銀粒子表面の色素占有面積が最も小さい色素によって到達する単位表面積あたりの飽和吸着量を1層飽和被覆量とし、この1層飽和被覆量に対して色素発色団の単位面積当たりの吸着量が多ければ多層吸着していると言える。また、吸着層数は1層飽和被覆量を基準とした時の吸着量を意味する。

【0132】

色素占有面積は、遊離色素濃度と吸着色素量の関係を示す吸着等温線、および粒子表面積から求めることが出来る。吸着等温線は、例えばエー・ハーツ (A. Herz) らのアドソープション フロム アクエアス ソリューション (Ad sorption from Aqueous Solution) アドバンシーズ イン ケミストリー シリーズ (Advances in Chemistry Series) No. 17, 173ページ (1968年)などを参考に

して求めることが出来る。

【0133】

増感色素の乳剤粒子への吸着量は、色素を吸着させた乳剤を遠心分離器にかけて乳剤粒子と上澄みのゼラチン水溶液に分離し、上澄み液の分光吸収測定から未吸着色素濃度を求めて添加色素量から差し引くことで吸着色素量を求める方法と、沈殿した乳剤粒子を乾燥し、一定重量の沈殿をチオ硫酸ナトリウム水溶液とメタノールの1:1混合液に溶解し、分光吸収測定することで吸着色素量を求める方法の2つの方法を用いることが出来る。複数種の増感色素を用いている場合には高速液体クロマトグラフィーなどの手法で個々の色素について吸着量を求ることも出来る。上澄み液中の色素量を定量することで色素吸着量を求める方法は、例えばダブリュー・ウェスト (W. West) らのジャーナル オブ フィジカル ケミストリー (Journal of Physical Chemistry) 第56巻、1054ページ (1952年)などを参考にすることができる。しかし、色素添加量の多い条件では未吸着色素までも沈降することがあり、上澄み中の色素濃度を定量する方法では必ずしも正しい吸着量を得られないことがあった。一方沈降したハロゲン化銀粒子を溶解して色素吸着量を測定する方法であれば乳剤粒子の方が圧倒的に沈降速度が速いため粒子と沈降した色素は容易に分離でき、粒子に吸着した色素量だけを正確に測定できる。この方法が色素吸着量を求める方法として最も信頼性が高い。

写真性有用化合物の粒子への吸着量も増感色素と同様に測定できるが、可視光域に吸収が小さいため、分光吸収による定量方法よりも高速液体クロマトグラフィーによる定量方法が好ましい。

【0134】

ハロゲン化銀粒子表面積の測定方法の一例としては、レプリカ法による透過電子顕微鏡写真を撮影して、個々の粒子の形状とサイズを求め算出する方法がある。この場合、平板状粒子において厚みはレプリカの影 (シャドー) の長さから算出する。透過型電子顕微鏡写真の撮影方法としては、例えば、日本電子顕微鏡学会関東支部編「電子顕微鏡試料技術集」誠分堂新光社1970年刊、バターワーズ社 (Butterworths) 、ロンドン、1965刊、ピー・ピー・ヒル

シュ (P. B. Hirsch) らのエレクトロン マイクロスコープ オブ チン クリスタル (Electron Microscopy of Thin Crystals) を参考にすることができる。

【0135】

他の方法としては、例えばエイ・エム・クラギン (A. M. Kragin) らのジャーナル オブ フォトグラフィック サイエンス (The Journal of Photographic Science) 第14巻、185ページ (1966年)、ジェイ・エフ・パディ (J. F. Paddy) のトランズアクションズ オブ ザ ファラデー ソサイアティ (Transactions of the Faraday Society) 第60巻1325ページ (1964年)、エス・ボヤー (S. Boyer) らのジュナル デ シミフィジク エ デ フィジコシミ ビジョロジク (Journal de Chimie Physique et de Physicochimie biologique) 第63巻、1123ページ (1963年)、ダブリュー・ウェスト (W. West) らのジャーナル オブ フィジカル ケミストリー (Journal of Physical Chemistry) 第56巻、1054ページ (1952年)、エイチ・ソーヴェニエ (H. Sauvenier) 編集、イー・クライン (E. Klein) らのインターナショナル・コロキウム (International Colloquium)、リエージュ (Lieg e)、1959年、「サイエンティフィック フォトグラフィー (Scientific Photography)」などを参考にすることができる。

色素占有面積は上記の方法で個々の場合について実験的に求められるが、通常用いられる増感色素の分子占有面積はほぼ 80 \AA^2 付近であるので、簡易的にすべての色素について色素占有面積を 80 \AA^2 としておおよその吸着層数を見積もることも出来る。

【0136】

また、多層吸着においては、粒子表面に直接吸着していない色素によって分光増感が生じることが必要であり、そのためにはハロゲン化銀に直接吸着していない色素から粒子に直接吸着した色素への励起エネルギーの伝達又は電子の伝達が

必要となる。励起エネルギーの伝達と電子の伝達では、励起エネルギーの伝達がより好ましい。

励起エネルギー又は電子の伝達が10段階を超えて起きる必要のある場合には、最終的な励起エネルギー又は電子の伝達効率が低くなるため好ましくない。この一例は特開平2-113239などのポリマー色素のように色素発色団の大部分が分散媒中に存在し、励起エネルギーの伝達が10段階以上必要な場合が挙げられる。

本発明では一分子あたりの色素発色団数は2から3が好ましく、2がさらに好ましい。

【0137】

本発明において、ハロゲン化銀粒子に色素発色団が多層に吸着している場合、ハロゲン化銀粒子に直接吸着している、いわゆる1層目の色素発色団と2層目以上の色素発色団の還元電位、及び酸化電位はいかなるものでも良いが、1層目の色素発色団の還元電位が2層目以上の色素発色団の還元電位の値から0.2Vを引いた値よりも、貴であることが好ましい。

【0138】

還元電位、及び酸化電位の測定は、種々の方法が可能であるが、好ましくは、位相弁別式第二高調波交流ポーラログラフィーで行う場合であり、正確な値を求めることができる。なお、以上の位相弁別式第二高調波交流ポーラログラフィーによる電位の測定法はジャーナル・オブ・イメージング・サイエンス (Journal of Imaging Science)、第30巻、第27頁(1986年)に記載されている。

【0139】

また、2層目以上の色素発色団は、発光性色素の場合が好ましい。発光性色素の種類としては色素レーザー用に使用される色素の骨格構造を持つものが好ましい。これらは例えば、前田三男、レーザー研究、第8巻、694頁、803頁、958頁(1980年)及び第9巻、85頁(1981年)、及びF. Sehaefer著、「Dye Lasers」、Springer(1973年)の中に整理されている。

【0140】

さらに、1層目の色素発色団のハロゲン化銀写真感光材料中における吸収極大波長が2層目以上の色素発色団の吸収極大波長よりも長波長であることが好ましい。さらに、2層目以上の色素発色団の発光が1層目の色素発色団の吸収と重なることが好ましい。また、1層目の色素発色団はJ-会合体を形成した方が好ましい。さらに、所望の波長範囲に吸収および分光感度を有するためには、2層目以上の色素発色団もJ会合体を形成していることが好ましい。

2層目色素の励起エネルギーの1層目色素へのエネルギー移動効率は、好ましくは30%以上、さらに好ましくは60%、特に好ましくは90%以上である。ここで2層目色素の励起エネルギーとは、2層目色素が光エネルギーを吸収して生成した励起状態の色素が有するエネルギーを指す。ある分子の持つ励起エネルギーが他の分子に移動する場合には励起電子移動機構、フェルスター型エネルギー移動機構（Forster Model）、デクスター型エネルギー移動機構（Dexter Model）等を経て励起エネルギーが移動すると考えられているため、本発明の多層吸着系においても、これらの機構から考えられる効率よい励起エネルギー移動を起こすための条件を満たすことが好ましい。さらに、フェルスター型エネルギー移動機構を起こすための条件を満たすことが特に好ましい。フェルスター型のエネルギー移動効率を高めるためには、乳剤粒子表面近傍の屈折率を低下させることも有効である。

2層目色素から1層目色素へのエネルギー移動の効率は、2層目色素励起時の分光増感効率／1層目色素励起時の分光増感効率として求めることが出来る。

【0141】

本発明において用いる用語の意味を以下に記述する。

- ・色素占有面積：色素一分子あたりの占有面積。吸着等温線から実験的に求めることが出来る。本発明の共有結合で色素発色団が連結された色素の場合には、連結しない状態の個々の色素の色素占有面積を基準とする。簡易的には 80 \AA^2 。
- ・1層飽和被覆量：1層飽和被覆時の単位粒子表面積あたりの色素吸着量。添加された色素のうち最小の色素占有面積の逆数。
- ・多層吸着：ハロゲン化銀粒子表面上に色素発色団が1層より多く積層していることを意味する。評価法の一つとして、単位粒子表面積あたりの色素発色団の吸

着量が1層飽和被覆量よりも多いことによって評価する方法がある。

・吸着層数：ハロゲン化銀粒子表面上に色素発色団が積層している数を意味する。評価法の一つとして、1層飽和被覆量を基準とした時の単位粒子表面積あたりの色素発色団の吸着量から評価する方法がある。例えば、2つの色素発色団が共有結合で連結された化合物が、化合物として1層分吸着している場合は、色素発色団として2層吸着していることを意味する。

【0142】

光吸収強度60、又は100以上のハロゲン化銀写真乳剤粒子を含有する乳剤の増感色素による分光吸収率の最大値 A_{max} 、および分光感度の最大値 S_{max} のそれぞれ50%を示す最も短波長と最も長波長の間隔は、好ましくは120nm以下であり、さらに好ましくは100nm以下である。

また A_{max} および S_{max} の80%を示す最も短波長と最も長波長の間隔は好ましくは20nm以上で、好ましくは100nm以下、さらに好ましくは80nm以下、特に好ましくは50nm以下である。

また A_{max} および S_{max} の20%を示す最も短波長と最も長波長の間隔は、好ましくは180nm以下、さらに好ましくは150nm以下、特に好ましくは120nm以下、最も好ましくは100nm以下である。

【0143】

A_{max} の50%の分光吸収率を示す最も長波長は好ましくは460nmから510nm、または560nmから610nm、または640nmから730nmである。

【0144】

S_{max} の50%の分光感度を示す最も長波長は好ましくは460nmから510nm、または560nmから610nm、または640nmから730nmである。

【0145】

また、ハロゲン化銀粒子の1層目の増感色素による分光吸収率の最大値を A_{1max} 、2層目以降の増感色素による分光吸収率の最大値を A_{2max} としたとき、 A_{1max} 及び A_{2max} が、400～500nm、又は500～600nm、又は600～7

00 nm、又は700~1000 nmの範囲にあることが好ましい。

【0146】

さらに、ハロゲン化銀粒子の1層目の増感色素による分光感度の最大値をS1max、2層目以降の増感色素による分光感度の最大値をS2maxとしたとき、S1max及びS2maxが、400~500 nm、又は500~600 nm、又は600~700 nm、又は700~1000 nmの範囲にあることが好ましい。

【0147】

連結色素を用いて多層吸着を実現することができる場合でも、2層目の色素発色団が単量体状態で吸着すると、所望の吸収幅および分光感度幅よりも広くなることがある。従って、本発明において好ましくは、所望の波長域で高い感度を実現するために、2層目に吸着する色素発色団がJ会合体を形成する場合である。さらにJ会合体は蛍光収率が高く、ストークスシフトも小さいため、光吸収波長の接近した1層目色素発色団へ2層目色素発色団の吸収した光エネルギーをフェルスター型のエネルギー移動で伝達するのにも好ましい。

【0148】

本発明において、2層目以上の色素発色団とは、ハロゲン化銀粒子には束縛されているが、ハロゲン化銀に直接は吸着していない色素発色団のことである。

本発明において2層目以上の色素発色団のJ会合体とは、2層目以上に吸着した色素発色団の示す吸収の長波長側の吸収幅が、色素発色団間の相互作用のない単量体状態の色素溶液が示す吸収の長波長側の吸収幅の2倍以下であると定義する。ここで長波長側の吸収幅とは、吸収極大波長と、吸収極大波長より長波長で吸収極大の1/2の吸収を示す波長とのエネルギー幅を表す。一般にJ会合体を形成すると単量体状態と比較して長波長側の吸収幅は小さくなることが知られている。単量体状態で2層目に吸着した場合には、吸着位置および状態の不均一性があるため色素溶液の単量体状態の長波長側の吸収幅の2倍以上に大きくなる。したがって、上記定義により2層目以上の色素発色団のJ会合体を定義することが出来る。

【0149】

2層目以上に吸着した色素発色団の分光吸収は、該乳剤の全体の分光吸収から

1層目色素発色団による分光吸収を引いて求めることが出来る。

【0150】

1層目色素による分光吸収は、連結しない状態の1層目色素部分のみを添加したときの吸収スペクトルを測定すれば求められる。

【0151】

また、連結しない状態の色素を工夫を加えることにより多層吸着させができる場合は、乳剤に色素脱着剤を添加して2層目以上の色素を脱着させることで、1層目色素による分光吸収スペクトルを測定することも可能である。

【0152】

色素脱着剤を用いて粒子表面から連結しない状態の色素を脱着させる実験では、通常1層目色素は2層目以上の色素が脱着した後に脱着されるので、適切な脱着条件を選べば、1層目色素による分光吸収を求めることができる。これにより、2層目以上の色素の分光吸収を求めることができるとなる。色素脱着剤を用いる方法は、浅沼らの報告（Journal of Physical Chemistry B (Journal of Physical Chemistry B) 第101巻 2149頁から2153頁 (1997年)）を参考にすることが出来る。

【0153】

本発明では、本発明の色素以外を添加しても構わないが、本発明の色素は、好ましくは全色素添加量の50%以上、さらに好ましくは70%以上、最も好ましくは90%以上である。

【0154】

本発明において、多層吸着とは、単位粒子表面積あたりの色素発色団の吸着量が1層飽和被覆量よりも多い状態を意味するので、2つの色素発色団が共有結合で連結された色素として1層分吸着している場合は、2層吸着していることを意味する。

【0155】

本発明の乳剤においては、好ましくは増感法としてセレン増感を用いることができる。本発明の増感色素とセレン増感を併用した場合に、特異的に、高感度で潜像の保存性が良好なハロゲン化銀写真感光材料を提供することができる。

【0156】

セレン増感剤としては、従来公知の特許に開示されているセレン化合物を用いることができる。すなわち通常、不安定型セレン化合物および／または非不安定型セレン化合物を添加して、高温、好ましくは40℃以上で乳剤を一定時間攪拌することにより用いられる。不安定型セレン化合物としては、例えば特公昭44-15748号、特公昭43-13489号、特開平4-25832号、特開平4-109240号に記載の化合物を用いることが好ましい。具体的な不安定セレン増感剤としては、イソセレノシアネート類（例えばアリルイソセレノシアネートのごとき脂肪族イソセレノシアネート類）、セレノ尿素類、セレノケトン類、セレノアミド類、セレノカルボン酸類（例えば、2-セレノプロピオン酸、2-セレノ酪酸）、セレノエステル類、ジアシルセレン二ド類（例えば、ビス（3-クロロ-2,6-ジメトキシベンゾイル）セレン二ド）、セレノホスフェート類、ホスフィンセレン二ド類、コロイド状金属セレンが挙げられる。

【0157】

不安定型セレン化合物の好ましい類型を上に述べたがこれらは限定的なものではない。当業技術者には写真乳剤の増感剤としての不安定型セレン化合物といえば、セレンが不安定である限りにおいて該化合物の構造はさして重要なものではなく、セレン増感剤分子の有機部分はセレンを担持し、それを不安定な形で乳剤中に存在せしめる以外何らの役割をもたないことが一般に理解されている。本発明においては、かかる広範な概念の不安定セレン化合物が有利に用いられる。

【0158】

本発明で用いられる非不安定型セレン化合物としては特公昭46-4553号、特公昭52-34492号および特公昭52-34491号に記載の化合物が用いられる。非不安定型セレン化合物としては例えば亜セレン酸、セレノシアン化カリウム、セレナゾール類、セレナゾール類の四級塩、ジアリールセレン二ド、ジアリールジセレン二ド、ジアルキルセレン二ド、ジアルキルジセレン二ド、2-セレナゾリジンジオン、2-セレノオキサゾリジンチオンおよびこれらの誘導体が挙げられる。

【0159】

これらのセレン化合物のうち、好ましくは特開平11-15115号明細書の、一般式(VII)および(VIII)のものが好ましく用いられる。

これらのセレン増感剤は水またはメタノール、エタノールなどの有機溶媒の単独または混合溶媒に溶解し化学増感時に添加される。好ましくは化学増感開始前に添加される。使用されるセレン増感剤は1種に限られず、上記セレン増感剤の2種以上を併用して用いることができる。不安定セレン化合物と非不安定セレン化合物の併用は好ましい。

セレン増感剤の添加量は、用いるセレン増感剤の活性度、ハロゲン化銀の種類や大きさ、熟成の温度および時間などにより異なるが、好ましくは、乳剤のハロゲン化銀1モル当り 1×10^{-8} モル以上である。より好ましくは $1 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-5}$ モルである。セレン増感剤を用いた場合の化学熟成の温度は好ましくは45℃以上である。より好ましくは50～80℃である。pAgおよびpHは任意である。例えばpHは4から9までの広い範囲で本発明の効果は得られる。

【0160】

セレン増感は硫黄増感あるいは貴金属増感あるいはその両方と組み合せて用いた方が好ましい場合がある。

【0161】

本発明の感光材料は、支持体上に少なくとも1層の感光性層が設けられていればよい。典型的な例としては、支持体上に、実質的に感色性は同じであるが感光度の異なる複数のハロゲン化銀乳剤層から成る感光性層を少なくとも1つ有するハロゲン化銀写真感光材料である。該感光性層は青色光、緑色光、および赤色光の何れかに感色性を有する単位感光性層であり、多層ハロゲン化銀カラー写真感光材料においては、一般に単位感光性層の配列が、支持体側から順に赤感色性層、緑感色性層、青感色性の順に設置される。しかし、目的に応じて上記設置順が逆であっても、また同一感色性層中に異なる感光性層が挟まれたような設置順をもとり得る。上記のハロゲン化銀感光性層の間および最上層、最下層には非感光性層を設けてよい。これらには、後述のカプラー、DIR化合物、混色防止剤等が含まれていてよい。各単位感光性層を構成する複数のハロゲン化銀乳剤層は、DE 1,121,470あるいはGB 923,045に記載されているように高感度乳剤層、低

感度乳剤層の2層を、支持体に向かって順次感光度が低くなる様に配列するのが好ましい。また、特開昭57-112751、同62-200350、同62-206541、62-206543に記載されているように支持体より離れた側に低感度乳剤層、支持体に近い側に高感度乳剤層を設置してもよい。

具体例として支持体から最も遠い側から、低感度青感光性層（BL）／高感度青感光性層（BH）／高感度緑感光性層（GH）／低感度緑感光性層（GL）／高感度赤感光性層（RH）／低感度赤感光性層（RL）の順、またはBH／BL／GL／GH／RH／RLの順、またはBH／BL／GH／GL／RL／RHの順等に設置することができる。

また特公昭55-34932公報に記載されているように、支持体から最も遠い側から青感光性層／GH／RH／GL／RLの順に配列することもできる。また特開昭56-25738、同62-63936に記載されているように、支持体から最も遠い側から青感光性層／GL／RL／GH／RHの順に配列することもできる。

また特公昭49-15495に記載されているように上層を最も感光度の高いハロゲン化銀乳剤層、中層をそれよりも低い感光度のハロゲン化銀乳剤層、下層を中層よりも更に感光度の低いハロゲン化銀乳剤層を配置し、支持体に向かって感光度が順次低められた感光度の異なる3層から構成される配列が挙げられる。このような感光度の異なる3層から構成される場合でも、特開昭59-202464に記載されているように、同一感色性層中において支持体より離れた側から中感度乳剤層／高感度乳剤層／低感度乳剤層の順に配置されてもよい。その他、高感度乳剤層／低感度乳剤層／中感度乳剤層、あるいは低感度乳剤層／中感度乳剤層／高感度乳剤層の順に配置されていてもよい。また、4層以上の場合にも、上記の如く配列を変えてよい。

色再現性を改良するために、US 4,663,271、同 4,705,744、同 4,707,436、特開昭62-160448、同63-89850の明細書に記載の、BL、GL、RLなどの主感光層と分光感度分布が異なる重層効果のドナー層（CL）を主感光層に隣接もしくは近接して配置することが好ましい。

【0162】

本発明に用いられる好ましいハロゲン化銀は約30モル%以下のヨウ化銀を含む、ヨウ臭化銀、ヨウ塩化銀、もしくはヨウ塩臭化銀である。特に好ましいのは約

2モル%から約10モル%までのヨウ化銀を含むヨウ臭化銀もしくはヨウ塩臭化銀である。

写真乳剤中のハロゲン化銀粒子は、立方体、八面体、十四面体のような規則的な結晶を有するもの、球状、板状のような変則的な結晶形を有するもの、双晶面などの結晶欠陥を有するもの、あるいはそれらの複合形でもよい。

ハロゲン化銀の粒径は、約 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 以下の微粒子でも投影面積直徑が約 $10\text{ }\mu\text{m}$ に至るまでの大サイズ粒子でもよく、多分散乳剤でも单分散乳剤でもよい。

本発明に使用できるハロゲン化銀写真乳剤は、例えばリサーチ・ディスクロジャー（以下、RDと略す）No.17643（1978年12月），22～23頁，“I. 乳剤製造（Emulsion preparation and types）”、および同No.18716（1979年11月），648頁、同No.307105（1989年11月），863～865頁、およびグラフキデ著「写真の物理と化学」，ポールモンテル社刊（P.Glafkides, Chimie et Physique Photographiques, Paul Montel, 1967）、ダフィン著「写真乳剤化学」，フォーカルプレス社刊（G.F. Duffin, Photographic Emulsion Chemistry, Focal Press, 1966）、ゼリクマンら著「写真乳剤の製造と塗布」、フォーカルプレス社刊（V. L. Zelikman, et al., Making and Coating Photographic Emulsion, Focal Press, 1964）などに記載された方法を用いて調製することができる。

US 3,574,628、同 3,655,394およびGB 1,413,748に記載された单分散乳剤も好ましい。

【0163】

本発明に使用するハロゲン化銀乳剤は、本発明に開示する増感色素を吸着せしめた、より表面積／体積比の高い平板状ハロゲン化銀粒子が好ましく、好ましくはアスペクト比は2以上、さらに好ましくは5以上、特に好ましくは8以上である。上限は特にないが、好ましくは1000以下、さらに好ましくは500以下である。平板状粒子の厚さは、 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 未満が好ましく、より好ましくは $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 未満、更に好ましくは $0.07\text{ }\mu\text{m}$ 未満である。

【0164】

ここで、例えばアスペクト比が2以上1000以下であるとは、アスペクト比（ハロゲン化銀粒子の円相当直徑／粒子厚み）が2以上1000以下のハロゲン化

銀粒子が乳剤中の全ハロゲン化銀粒子の投影面積の50%以上存在することを意味する。好ましくは、70%以上、特に好ましくは85%以上存在する乳剤である。

【0165】

平板状粒子は、ガトフ著、フォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング (Gutoff, Photographic Science and Engineering) 、第14巻 248~257頁 (1970年) ; US 4,434,226、同 4,414,310、同 4,433,048、同 4,439,520 およびGB 2,112,157に記載の方法により簡単に調製することができる。

結晶構造は一様なものでも、内部と外部とが異質なハロゲン組成からなるものでもよく、層状構造をなしてもよい。エピタキシャル接合によって組成の異なるハロゲン化銀が接合されていてもよく、例えばロダン銀、酸化鉛などのハロゲン化銀以外の化合物と接合されていてもよい。また種々の結晶形の粒子の混合物を用いてもよい。

上記の乳剤は潜像を主として表面に形成する表面潜像型でも、粒子内部に形成する内部潜像型でも表面と内部のいずれにも潜像を有する型のいずれでもよいが、ネガ型の乳剤であることが必要である。内部潜像型のうち、特開昭 63-264740 に記載のコア／シェル型内部潜像型乳剤であってもよく、この調製方法は特開昭 59-133542に記載されている。この乳剤のシェルの厚みは現像処理等によって異なるが、3~40nmが好ましく、5~20nmが特に好ましい。

【0166】

ハロゲン化銀乳剤は、通常、物理熟成、化学熟成および分光増感を行ったものを使用する。このような工程で使用される添加剤はR D No.17643、同No.18716および同No.307105 に記載されており、その該当箇所を後掲の表にまとめた。

本発明の感光材料には、感光性ハロゲン化銀乳剤の粒子サイズ、粒子サイズ分布、ハロゲン組成、粒子の形状、感度の少なくとも1つの特性の異なる2種類以上の乳剤を、同一層中に混合して使用することができる。

US 4,082,553に記載の粒子表面をかぶらせたハロゲン化銀粒子、US 4,626,498、特開昭 59-214852に記載の粒子内部をかぶらせたハロゲン化銀粒子、コロイド銀を感光性ハロゲン化銀乳剤層および／または実質的に非感光性の親水性コロイ

ド層に適用することが好ましい。粒子内部または表面をかぶらせたハロゲン化銀粒子とは、感光材料の未露光部および露光部を問わず、一様に（非像様に）現像が可能となるハロゲン化銀粒子のことをいい、その調製法は、US 4,626,498、特開昭 59-214852に記載されている。粒子内部がかぶらされたコア／シェル型ハロゲン化銀粒子の内部核を形成するハロゲン化銀は、ハロゲン組成が異なっていてもよい。粒子内部または表面をかぶらせたハロゲン化銀としては、塩化銀、塩臭化銀、沃臭化銀、塩沃臭化銀のいずれをも用いることができる。これらのかぶらされたハロゲン化銀粒子の平均粒子サイズとしては $0.01\sim0.75\mu\text{m}$ 、特に $0.05\sim0.6\mu\text{m}$ が好ましい。また、粒子形状は規則的な粒子でもよく、多分散乳剤でもよいが、単分散性（ハロゲン化銀粒子の重量または粒子数の少なくとも95%が平均粒子径の±40%以内の粒子径を有するもの）であることが好ましい。

【0167】

本発明には、非感光性微粒子ハロゲン化銀を使用することが好ましい。非感光性微粒子ハロゲン化銀とは、色素画像を得るために像様露光時においては感光せずに、その現像処理において実質的に現像されないハロゲン化銀微粒子であり、あらかじめカブラされていないほうが好ましい。微粒子ハロゲン化銀は、臭化銀の含有率が $0\sim100\text{モル\%}$ であり、必要に応じて塩化銀および／または沃化銀を含有してもよい。好ましくは沃化銀を $0.5\sim10\text{モル\%}$ 含有するものである。微粒子ハロゲン化銀は、平均粒径（投影面積の円相当直径の平均値）が $0.01\sim0.5\mu\text{m}$ が好ましく、 $0.02\sim0.2\mu\text{m}$ がより好ましい。

微粒子ハロゲン化銀は、通常の感光性ハロゲン化銀と同様の方法で調製できる。ハロゲン化銀粒子の表面は、光学的に増感される必要はなく、また分光増感も不要である。ただし、これを塗布液に添加するのに先立ち、あらかじめトリアソール系、アザインデン系、ベンゾチアソリウム系、もしくはメルカプト系化合物または亜鉛化合物などの公知の安定剤を添加しておくことが好ましい。この微粒子ハロゲン化銀粒子含有層に、コロイド銀を含有させることができる。

本発明の感光材料の塗布銀量は、 $6.0\text{g}/\text{m}^2$ 以下が好ましく、 $4.5\text{g}/\text{m}^2$ 以下が最も好ましい。

【0168】

本発明に使用できる写真用添加剤もRDに記載されており、下記の表に関連する記載箇所を示した。

添加剤の種類	R D17643	R D18716	R D307105
1. 化学増感剤	23頁	648 頁右欄	866頁
2. 感度上昇剤		648 頁右欄	
3. 分光増感剤、 強色増感剤	23~24頁	648 頁右欄 ~649 頁右欄	866 ~868 頁
4. 増白剤	24頁	647 頁右欄	868頁
5. 光吸收剤、 フィルター	25 ~26頁	649 頁右欄 ~650 頁左欄	873頁
染料、紫外 線吸收剤			
6. バインダー	26頁	651 頁左欄	873 ~874 頁
7. 可塑剤、 潤滑剤	27頁	650 頁右欄	876頁
8. 塗布助剤、 表面活性剤	26 ~27頁	650 頁右欄	875 ~876 頁
9. スタチツク 防止剤	27頁	650 頁右欄	876 ~877 頁
10. マット剤			878 ~879 頁。

【0169】

本発明の感光材料には種々の色素形成カプラーを使用することができるが、以下のカプラーが特に好ましい。

イエローカプラー：EP 502,424A の式(I)、(II)で表わされるカプラー；EP 51,3,496A の式(1)、(2) で表わされるカプラー（特に18頁のY-28）；EP 568,037Aのクレーム1の式(I) で表わされるカプラー；US 5,066,576のカラム1の45~55行の一般式(I) で表わされるカプラー；特開平4-274425の段落0008の一般式(I) で表わされるカプラー；EP 498,381A1の40頁のクレーム1に記載のカプラー（特に18頁のD-35）；EP 447,969A1 の4頁の式(Y) で表わされるカプラー（特にY-1(17)

頁), Y-54(41 頁)); US 4,476,219 のカラム 7 の 36~58 行の式(II)~(IV) で表わされるカプラー (特に II-17, 19 (カラム 17), II-24 (カラム 19))。

マゼンタカプラー: 特開平3-39737 (L-57(11 頁右下)、L-68(12 頁右下)、L-77(13 頁右下); EP 456,257 の A-4-63(134 頁)、A-4-73、-75(139 頁); EP 486,965 の M-4,-6(26 頁)、M-7(27 頁); EP 571,959A の M-45(19 頁); 特開平5-204106 の (M-1) (6 頁); 特開平4-362631 の段落 0237 の M-22。

シアンカプラー: 特開平4-204843 の CX-1、3、4、5、11、12、14、15(14~16 頁); 特開平4-43345 の C-7、10(35 頁)、34、35(37 頁)、(I-1)、(I-17)(42~43 頁); 特開平6-67385 の請求項 1 の一般式(Ia)または(Ib) で表わされるカプラー。

ポリマーカプラー: 特開平2-44345 の P-1、P-5(11 頁)。

【0170】

発色色素が適度な拡散性を有するカプラーとしては、US 4,366,237、GB 2,125,570、EP 96,873B、DE 3,234,533 に記載のものが好ましい。

発色色素の不要吸収を補正するためのカプラーは、EP 456,257A1 の 5 頁に記載の式(CI)、(CII)、(CIII)、(CIV) で表わされるイエローカラードシアンカプラー (特に 84 頁の YC-86)、該 EP に記載のイエローカラードマゼンタカプラー ExM-7(202 頁)、EX-1(249 頁)、EX-7(251 頁)、US 4,833,069 に記載のマゼンタカラードシアンカプラー CC-9 (カラム 8)、CC-13 (カラム 10)、US 4,837,136 の (2) (カラム 8)、W092/11575 のクレーム 1 の式(A) で表わされる無色のマスキングカプラー (特に 36~45 頁の例示化合物) が好ましい。

写真性有用基を放出するカプラーとしては、以下のものが挙げられる。現像抑制剤放出化合物: EP 378,236A1 の 11 頁に記載の式(I)、(II)、(III)、(IV) で表わされる化合物 (特に T-101(30 頁)、T-104(31 頁)、T-113(36 頁)、T-131(45 頁)、T-144(51 頁)、T-158(58 頁))、EP 436,938A2 の 7 頁に記載の式(I) で表わされる化合物 (特に D-49(51 頁))、EP 568,037A の式(1) で表わされる化合物 (特に (2) (11 頁))、EP 440,195A2 の 5~6 頁に記載の式(I)、(II)、(III) で表わされる化合物 (特に 29 頁の I-(1)) ; 漂白促進剤放出化合物: EP 310,125A2 の 5 頁の式(I)、(I') で表わされる化合物 (特に 61 頁の (60)、(61)) 及び特開平6-59411 の

請求項1の式(I)で表わされる化合物(特に(7)(7頁); リガンド放出化合物: US 4,555,478のクレーム1に記載のLIG-Xで表わされる化合物(特にカラム12の21~41行目の化合物); ロイコ色素放出化合物: US 4,749,641のカラム3~8の化合物1~6; 蛍光色素放出化合物: US 4,774,181のクレーム1のCOUP-DYEで表わされる化合物(特にカラム7~10の化合物1~11); 現像促進剤又はカプラセ剤放出化合物: US 4,656,123のカラム3の式(1)、(2)、(3)で表わされる化合物(特にカラム25の(I-22))及びEP 450,637A2の75頁36~38行目のExZK-2; 離脱して初めて色素となる基を放出する化合物: US 4,857,447のクレーム1の式(I)で表わされる化合物(特にカラム25~36のY-1~Y-19)。

【0171】

カプラー以外の添加剤としては、以下のものが好ましい。

油溶性有機化合物の分散媒: 特開昭62-215272のP-3、5、16、19、25、30、42、49、54、55、66、81、85、86、93(140~144頁); 油溶性有機化合物の含浸用ラテックス: US 4,199,363に記載のラテックス; 現像主葉酸化体スカベンジャー: US 4,978,606のカラム2の54~62行の式(I)で表わされる化合物(特にI-、(1)、(2)、(6)、(12)(カラム4~5)、US 4,923,787のカラム2の5~10行の式(特に化合物1(カラム3)); ステイン防止剤: EP 298321Aの4頁30~33行の式(I)~(III)、特にI-47、72、III-1、27(24~48頁); 褪色防止剤: EP 298321AのA-6、7、20、21、23、24、25、26、30、37、40、42、48、63、90、92、94、164(69~118頁)、US 5,122,444のカラム25~38のII-1~III-23、特にIII-10、EP 471347Aの8~12頁のI-1~III-4、特にII-2、US 5,139,931のカラム32~40のA-1~48、特にA-39、42; 発色増強剤または混色防止剤の使用量を低減させる素材: EP 411324Aの5~24頁のI-1~II-15、特にI-46; ホルマリンスカベンジャー: EP 477932Aの24~29頁のSCV-1~28、特にSCV-8; 硬膜剤: 特開平1-214845の17頁のH-1、4、6、8、14、US 4,618,573のカラム13~23の式(VII)~(XII)で表わされる化合物(H-1~54)、特開平2-214852の8頁右下の式(6)で表わされる化合物(H-1~76)、特にH-14、US 3,325,287のクレーム1に記載の化合物; 現像抑制剤プレカーサー: 特開昭62-168139のP-24、37、39(6~7頁); US 5,019,492のクレーム1に記載の化合物、特にカラム7の28、29; 防腐剤、防黴

剤: US 4,923,790のカラム3～15のI-1～III-43、特にII-1、9、10、18、III-25; 安定剤、かぶり防止剤: US 4,923,793のカラム6～16のI-1～(14)、特にI-1、60、(2)、(13)、US 4,952,483のカラム25～32の化合物1～65、特に36; 化学増感剤: トリフェニルホスフィン セレニド、特開平5-40324の化合物50; 染料: 特開平3-156450の15～18頁のa-1～b-20、特にa-1、12、18、27、35、36、b-5、27～29頁のV-1～23、特にV-1、EP 445627Aの33～55頁のF-I-1～F-II-43、特にF-I-11、F-II-8、EP 457153Aの17～28頁のIII-1～36、特にII-I-1、3、WO 88/04794の8～26のDye-1～124の微結晶分散体、EP 319999Aの6～11頁の化合物1～22、特に化合物1、EP 519306Aの式(1)ないし(3)で表わされる化合物D-1～87(3～28頁)、US 4,268,622の式(I)で表わされる化合物1～22(カラム3～10)、US 4,923,788の式(I)で表わされる化合物(1)～(31)(カラム2～9); UV吸収剤: 特開昭46-3335の式(1)で表わされる化合物(18b)～(18r)、101～427(6～9頁)、EP 520938Aの式(I)で表わされる化合物(3)～(66)(10～44頁)及び式(III)で表わされる化合物HBT-1～10(14頁)、EP 521823Aの式(1)で表わされる化合物(1)～(31)(カラム2～9)。

【0172】

本発明は、一般用もしくは映画用のカラーネガフィルム、スライド用もしくはテレビ用のカラー反転フィルム、カラーペーパー、カラーポジフィルム、カラー反転ペーパー、及びカラーインスタント、のような種々のカラー感光材料に好ましく適用することができる。また、特公平2-32615、実公平3-39784に記載されているレンズ付きフィルムユニット用に好適である。

【0173】

黑白写真感光材料としては一般撮影用フィルム、インスタントフィルム、X-レイ用フィルム、医療診断用フィルム、印刷感材用フィルム等を挙げることができる。

【0174】

医療診断用フィルム、印刷感材用フィルム分野において、レーザー・イメージセッターまたはレーザー・イメージヤーにより効率的に露光させることができる。

これらの分野の技術については、特開平7-287, 337号、特開平4-335, 342号、特開平5-313, 289号、特開平8-122, 954号、特開平8-292, 512号などに記載されている。

【0175】

また、熱現像感光材料を用いることもできる。例えば、触媒活性量の光触媒（例えば、ハロゲン化銀）、還元剤、還元可能な銀塩（例えば、有機銀塩）、必要により銀の色調を制御する色調剤を、バインダーのマトリックス中に分散した感光性層を有している材料などが知られている。これらについては、例えば、米国特許3152904号、米国特許3457075号、米国特許2910377号、米国特許第4, 500, 626号、特公昭43-4924号、特開平11-24200号、同11-24201号、同11-30832号、同11-84574号、同11-65021号、同11-109547号、同11-125880号、同11-129629号、同11-133536号～同11-133539号、同11-133542号、同11-133543号、同11-223898号、同11-352627号、同6-130607号、同6-332134号、同6-332136号、同6-347970号、同7-261354号、特願2000-89436号、等を挙げることができる。

【0176】

本発明に使用できる適当な支持体は、例えば、前述のR.D.№.17643の28頁、同№.18716の647頁右欄から648頁左欄、および同№.307105の879頁に記載されている。

本発明の感光材料は、乳剤層を有する側の全親水性コロイド層の膜厚の総和が28 μ m以下であることが好ましく、23 μ m以下がより好ましく、18 μ m以下が更に好ましく、16 μ m以下が特に好ましい。また膜膨潤速度 $T_{1/2}$ は30秒以下が好ましく、20秒以下がより好ましい。 $T_{1/2}$ は、発色現像液で30℃、3分15秒処理した時に到達する最大膨潤膜厚の90%を飽和膜厚としたとき、膜厚がその1/2に到達するまでの時間と定義する。膜厚は、25℃相対湿度55%調湿下（2日）で測定した膜厚を意味し、 $T_{1/2}$ は、エー・グリーン（A.Green）らのフォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング（Photogr.Sci.Eng.）、19巻、2, 124～129頁に記載の型のスエロメーター（膨潤計）を使用することにより測定できる。 $T_{1/2}$ は、バインダーとしてのゼラチンに硬膜剤を加えること、あるいは

は塗布後の経時条件を変えることによって調整することができる。また、膨潤率は150～400%が好ましい。膨潤率とは、さきに述べた条件下での最大膨潤膜厚から、式：(最大膨潤膜厚-膜厚)／膜厚により計算できる。

本発明の感光材料は、乳剤層を有する側の反対側に、乾燥膜厚の総和が2μm～20μmの親水性コロイド層(バック層と称す)を設けることが好ましい。このバック層には、前述の光吸収剤、フィルター染料、紫外線吸収剤、スタチック防止剤、硬膜剤、バインダー、可塑剤、潤滑剤、塗布助剤、表面活性剤を含有させることが好ましい。このバック層の膨潤率は150～500%が好ましい。

【0177】

本発明の感光材料は、前述のR.D.№.17643の28～29頁、同№.18716の651左欄～右欄、および同№.307105の880～881頁に記載された通常の方法によって現像処理することができる。

次に、本発明に使用されるカラーネガフィルム用の処理液について説明する。

本発明に使用される発色現像液には、特開平4-121739の第9頁右上欄1行～第11頁左下欄4行に記載の化合物を使用することができる。特に迅速な処理を行う場合の発色現像主薬としては、2-メチル-4-[N-エチル-N-(2-ヒドロキシエチル)アミノ]アニリン、2-メチル-4-[N-エチル-N-(3-ヒドロキシプロピル)アミノ]アニリン、2-メチル-4-[N-エチル-N-(4-ヒドロキシブチル)アミノ]アニリンが好ましい。

これらの発色現像主薬は発色現像液1リットル(以下、「L」とも表記する。)あたり0.01～0.08モルの範囲で使用することが好ましく、特には0.015～0.06モル、更には0.02～0.05モルの範囲で使用することが好ましい。また発色現像液の補充液には、この濃度の1.1～3倍の発色現像主薬を含有させておくことが好ましく、特に1.3～2.5倍を含有させておくことが好ましい。

【0178】

発色現像液の保恒剤としては、ヒドロキシルアミンが広範に使用できるが、より高い保恒性が必要な場合は、アルキル基やヒドロキシアルキル基、スルホアルキル基、カルボキシアルキル基などの置換基を有するヒドロキシルアミン誘導体が好ましく、具体的にはN,N-ジ(スルホエチル)ヒドロキルアミン、モノメ

チルヒドロキシルアミン、ジメチルヒドロキシルアミン、モノエチルヒドロキシルアミン、ジエチルヒドロキルアミン、N, N-ジ(カルボキシエチル)ヒドロキルアミンが好ましい。上記の中でも、特にN, N-ジ(スルホエチル)ヒドロキルアミンが好ましい。これらはヒドロキシルアミンと併用してもよいが、好ましくはヒドロキシルアミンの代わりに、1種または2種以上使用することが好ましい。

保恒剤は1Lあたり0.02~0.2モルの範囲で使用することが好ましく、特に0.03~0.15モル、更には0.04~0.1モルの範囲で使用することが好ましい。また補充液においては、発色現像主薬の場合と同様に、母液(処理タンク液)の1.1~3倍の濃度で保恒剤を含有させておくことが好ましい。

発色現像液には、発色現像主薬の酸化物のタル化防止剤として亜硫酸塩が使用される。亜硫酸塩は1Lあたり0.01~0.05モルの範囲で使用するのが好ましく、特には0.02~0.04モルの範囲が好ましい。補充液においては、これらの1.1~3倍の濃度で使用することが好ましい。

また、発色現像液のpHは9.8~11.0の範囲が好ましいが、特には10.0~10.5が好ましく、また補充液においては、これらの値から0.1~1.0の範囲で高い値に設定しておくことが好ましい。このようなpHを安定して維持するには、炭酸塩、リン酸塩、スルホサリチル酸塩、ホウ酸塩などの公知の緩衝剤が使用される。

【0179】

発色現像液の補充量は、感光材料1m²あたり80~1300mLが好ましいが、環境汚濁負荷の低減の観点から、より少ない方が好ましく、具体的には80~600mL、更には80~400mLが好ましい。

発色現像液中の臭化物イオン濃度は、通常、1Lあたり0.01~0.06モルであるが、感度を保持しつつカブリを抑制してディスクリミネーションを向上させ、かつ、粒状性を良化させる目的からは、1Lあたり0.015~0.03モルに設定することが好ましい。臭化物イオン濃度をこのような範囲に設定する場合に、補充液には下記の式で算出した臭化物イオンを含有させればよい。ただし、Cが負になる時は、補充液には臭化物イオンを含有させないことが好ましい。

$$C = A - W/V$$

C : 発色現像補充液中の臭化物イオン濃度 (モル/L)

A : 目標とする発色現像液中の臭化物イオン濃度 (モル/L)

W : 1m^2 の感光材料を発色現像した場合に、感光材料から発色現像液に溶出す
る臭化物イオンの量 (モル)

V : 1m^2 の感光材料に対する発色現像補充液の補充量 (L)。

また、補充量を低減した場合や、高い臭化物イオン濃度に設定した場合、感度を高める方法として、1-フェニル-3-ピラゾリドンや1-フェニル-2-メチル-2-ヒドロキシメチル-3-ピラゾリドンに代表されるピラゾリドン類や3, 6-ジチア-1, 8-オクタンジオールに代表されるチオエーテル化合物などの現像促進剤を使用することも好ましい。

【0180】

本発明における漂白能を有する処理液には、特開平4-125558の第4頁左下欄16行～第7頁左下欄6行に記載された化合物や処理条件を適用することができる。

漂白剤は酸化還元電位が150mV以上のものが好ましいが、その具体例としては特開平5-72694、同5-173312に記載のものが好ましく、特に1, 3-ジアミノプロパン四酢酸、特開平5-173312号第7頁の具体例1の化合物の第二鉄錯塩が好ましい。

また、漂白剤の生分解性を向上させるには、特開平4-251845、同4-268552、EP 588,289、同 591,934、特開平6-208213に記載の化合物第二鉄錯塩を漂白剤として使用することが好ましい。これらの漂白剤の濃度は、漂白能を有する液1Lあたり0.05～0.3モルが好ましく、特に環境への排出量を低減する目的から、0.1モル～0.15モルで設計することが好ましい。また、漂白能を有する液が漂白液の場合は、1Lあたり0.2モル～1モルの臭化物を含有させることが好ましく、特に0.3～0.8モルを含有させることが好ましい。

漂白能を有する液の補充液には、基本的に以下の式で算出される各成分の濃度を含有させる。これにより、母液中の濃度を一定に維持することができる。

$$CR = CT \times (V_1 + V_2) / V_1 + CP$$

CR : 補充液中の成分の濃度

CT : 母液 (処理タンク液) 中の成分の濃度

CP : 処理中に消費された成分の濃度

V1 : 1 m^2 の感光材料に対する漂白能を有する補充液の補充量 (mL)

V2 : 1 m^2 の感光材料による前浴からの持ち込み量 (mL)。

その他、漂白液にはpH緩衝剤を含有させることが好ましく、特にコハク酸、マレイン酸、マロン酸、グルタル酸、アジピン酸など、臭気の少ないジカルボン酸を含有させることが好ましい。また、特開昭53-95630、R D No. 17129、US 3,893,858に記載の公知の漂白促進剤を使用することも好ましい。

漂白液には、感光材料 1 m^2 あたり 50~1000mL の漂白補充液を補充することが好ましく、特には 80~500mL、さらには 100~300mL の補充をすることが好ましい。さらに漂白液にはエアレーションを行なうことが好ましい。

【0181】

定着能を有する処理液については、特開平4-125558の第7頁左下欄10行~第8頁右下欄19行に記載の化合物や処理条件を適用することができる。

特に、定着速度と保恒性を向上させるために、特開平6-301169の一般式 (I) と (II) で表される化合物を、単独あるいは併用して定着能を有する処理液に含有させることが好ましい。また p-トルエンスルフィン酸塩をはじめ、特開平1-224762に記載のスルフィン酸を使用することも、保恒性の向上の上で好ましい。

漂白能を有する液や定着能を有する液には、脱銀性の向上の観点からカチオンとしてアンモニウムを用いることが好ましいが、環境汚染低減の目的からは、アンモニウムを減少或いはゼロにする方が好ましい。

漂白、漂白定着、定着工程においては、特開平1-309059に記載のジェット攪拌を行なうことが特に好ましい。

漂白定着また定着工程における補充液の補充量は、感光材料 1 m^2 あたり 100~1000mL であり、好ましくは 150~700mL、特に好ましくは 200~600mL である。

漂白定着や定着工程には、各種の銀回収装置をインラインやオフラインで設置して銀を回収することが好ましい。インラインで設置することにより、液中の銀濃度を低減して処理できる結果、補充量を減少させることができる。また、オフラインで銀回収して残液を補充液として再利用することも好ましい。

漂白定着工程や定着工程は複数の処理タンクで構成することができ、各タンク

はカスケード配管して多段向流方式にすることが好ましい。現像機の大きさとのバランスから、一般には2タンクカスケード構成が効率的であり、前段のタンクと後段のタンクにおける処理時間の比は、0.5:1～1:0.5の範囲にすることが好ましく、特には0.8:1～1:0.8の範囲が好ましい。

漂白定着液や定着液には、保恒性の向上の観点から金属錯体になつていい離のキレート剤を存在させることが好ましいが、これらのキレート剤としては、漂白液に関して記載した生分解性キレート剤を使用することが好ましい。

【0182】

水洗および安定化工程に関しては、上記の特開平4-125558、第12頁右下欄6行～第13頁右下欄第16行に記載の内容を好ましく適用することができる。特に、安定液にはホルムアルデヒドに代わってEP 504,609、同 519,190に記載のアゾリルメチルアミン類や特開平4-362943に記載のN-メチロールアゾール類を使用することや、マゼンタカプラーを二当量化してホルムアルデヒドなどの画像安定化剤を含まない界面活性剤の液にすることが、作業環境の保全の観点から好ましい。

また、感光材料に塗布された磁気記録層へのゴミの付着を軽減するには、特開平6-289559に記載の安定液が好ましく使用できる。

水洗および安定液の補充量は、感光材料1m²あたり80～1000mLが好ましく、特には100～500mL、さらには150～300mLが、水洗または安定化機能の確保と環境保全のための廃液減少の両面から好ましい範囲である。このような補充量で行なう処理においては、バクテリアや黴の繁殖防止のために、チアベンダゾール、1,2-ベンゾイソチアゾリン-3オン、5-クロロ-2-メチルイソチアゾリン-3-オンのような公知の防黴剤やゲンタマイシンのような抗生物質、イオン交換樹脂等によって脱イオン処理した水を用いることが好ましい。脱イオン水と防菌剤や抗生物質は、併用することがより効果的である。

また、水洗または安定液タンク内の液は、特開平3-46652、同3-53246、同3-55542、同3-121448、同3-126030に記載の逆浸透膜処理を行なって補充量を減少させることも好ましく、この場合の逆浸透膜は、低圧逆浸透膜であることが好ましい。

【0183】

本発明における処理においては、発明協会公開技報、公技番号94-4992 に開示された処理液の蒸発補正を実施することが特に好ましい。特に第2頁の（式-1）に基づいて、現像機設置環境の温度及び温度情報を用いて補正する方法が好ましい。蒸発補正に使用する水は、水洗の補充タンクから採取することが好ましく、その場合は水洗補充水として脱イオン水を用いることが好ましい。

【0184】

本発明に用いられる処理剤としては、上記公開技報の第3頁右欄15行から第4頁左欄32行に記載のものが好ましい。また、これに用いる現像機としては、第3頁右欄の第22行から28行に記載のフィルムプロセサーが好ましい。

本発明を実施するに好ましい処理剤、自動現像機、蒸発補正方式の具体例については、上記の公開技報の第5頁右欄11行から第7頁右欄最終行までに記載されている。

【0185】

本発明に使用される処理剤の供給形態は、使用液状態の濃度または濃縮された形の液剤、あるいは顆粒、粉末、錠剤、ペースト状、乳液など、いかなる形態でもよい。このような処理剤の例として、特開昭63-17453には低酸素透過性の容器に収納した液剤、特開平4-19655、同4-230748には真空包装した粉末あるいは顆粒、同4-221951には水溶性ポリマーを含有させた顆粒、特開昭51-61837、特開平6-102628には錠剤、特表昭57-500485にはペースト状の処理剤が開示されており、いずれも好ましく使用できるが、使用時の簡便性の面から、予め使用状態の濃度で調製してある液体を使用することが好ましい。

これらの処理剤を収納する容器には、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニール、ポリエチレンテレフタレート、ナイロンなどが、単独あるいは複合材料として使用される。これらは要求される酸素透過性のレベルに合わせて選択される。発色現像液などの酸化されやすい液に対しては、低酸素透過性の素材が好ましく、具体的にはポリエチレンテレフタレートやポリエチレンとナイロンの複合材料が好ましい。これらの材料は 500~1500 μm の厚さで、容器に使用され、酸素透過性を $20 \times 10^5 \text{ mL/m}^2 \cdot 24\text{hrs} \cdot \text{Pa}$ 以下にすることが好ましい。

【0186】

次に本発明に使用されるカラー反転フィルム用の処理液について説明する。

カラー反転フィルム用の処理については、アズテック有限会社発行の公知技術第6号（1991年4月1日）第1頁5行～第10頁5行、及び第15頁8行～第24頁2行に詳細に記載されており、その内容はいずれも好ましく適用することができる。

カラー反転フィルムの処理においては、画像安定化剤は調整浴か最終浴に含有される。このような画像安定化剤としては、ホルマリンのほかにホルムアルデヒド重亜硫酸ナトリウム、N-メチロールアゾール類があげられるが、作業環境の観点からホルムアルデヒド重亜硫酸ナトリウムかN-メチロールアゾール類が好ましく、N-メチロールアゾール類としては、特にN-メチロールトリアゾールが好ましい。また、カラーネガフィルムの処理において記載した発色現像液、漂白液、定着液、水洗水などに関する内容は、カラー反転フィルムの処理にも好ましく適用できる。

上記の内容を含む好ましいカラー反転フィルムの処理剤として、イーストマンコダック社のE-6処理剤及び富士写真フィルム（株）のCR-56処理剤をあげることができる。

【0187】

本発明のカラー写真感光材料は、アドバンスト・フォト・システム（以下、APシステムという）用ネガフィルムとしても好適であり、富士写真フィルム（株）（以下、富士フィルムという）製NEXIA A、NEXIA F、NEXIA H（順にISO 200/100/400）のようにフィルムをAPシステムフォーマットに加工し、専用カートリッジに収納したものを挙げることができる。これらのAPシステム用カートリッジフィルムは、富士フィルム製エピオンシリーズ（エピオン300Z等）等のAPシステム用カメラに装填して用いられる。また、本発明のカラー写真感光材料は、富士フィルム製フジカラー写ルンですスーパースリムのようなレンズ付きフィルムにも好適である。

【0188】

これらにより撮影されたフィルムは、ミニラボシステムでは次のような工程を経てプリントされる。

- (1)受付（露光済みカートリッジフィルムをお客様からお預かり）
- (2)デタッチ工程（カートリッジから、フィルムを現像工程用の中間カートリッジに移す）
- (3)フィルム現像
- (4)リアタッチ工程（現像済みのネガフィルムを、もとのカートリッジに戻す）
- (5)プリント（C/H/P3 タイプのプリントとインデックスプリントをカラーペーパー〔好ましくは富士フィルム製SUPER FA8〕に連続自動プリント）
- (6)照合・出荷（カートリッジとインデックスプリントをIDナンバーで照合し、プリントとともに出荷）。

【0189】

これらのシステムとしては、富士フィルムミニラボチャンピオンスーパーFA-298/FA-278/FA-258/FA-238 及び富士フィルムデジタルラボシステム フロンティアが好ましい。

ミニラボチャンピオンのフィルムプロセサーとしてはFP922AL/FP562B/FP562B、AL/FP362B/FP362B、AL が挙げられ、推奨処理薬品はフジカラージャストイットCN-16L及びCN-16Qである。プリンタープロセサーとしては、PP3008AR/PP3008A/PP1828AR/PP1828A/PP1258AR/PP1258A/PP728AR/PP728A が挙げられ、推奨処理薬品はフジカラージャストイットCP-47L及びCP-40FAII である。フロンティアシステムでは、スキャナー&イメージプロセサー SP-1000及びレーザープリンター&ペーパープロセサー LP-1000P もしくはレーザープリンター LP-1000W が用いられる。デタッチ工程で用いるデタッチャー、リアタッチ工程で用いるリアタッチャーは、それぞれ富士フィルムのDT200/DT100 及びAT200/AT100 が好ましい。

【0190】

APシステムは、富士フィルムのデジタルイメージワークステーションAladdin 1000を中心とするフォトジョイシステムにより楽しむこともできる。例えば、Aladdin 1000に現像済みAPシステムカートリッジフィルムを直接装填したり、ネガフィルム、ポジフィルム、プリントの画像情報を、35mmフィルムスキャナーFE-550やフラットヘッドスキャナーPE-550を用いて入力し、得られたデジタル画像データを容易に加工・編集することができる。そのデータは、光定着型感熱カラー

プリント方式によるデジタルカラープリンターNC-550ALやレーザー露光熱現像転写方式のピクトログラフィー3000によって、又はフィルムレコーダーを通して既存のラボ機器によりプリントとして出力することができる。また、Aladdin 1000は、デジタル情報を直接フロッピーディスクやZipディスクに、もしくはCDライターを介してCD-Rに出力することもできる。

【0191】

一方、家庭では、現像済みAPシステムカートリッジフィルムを富士フィルム製フォトプレイヤーAP-1に装填するだけでTVで写真を楽しむことができるし、富士フィルム製フォトスキャナーAS-1に装填すれば、パソコンに画像情報を高速で連続的に取り込むこともできる。また、フィルム、プリント又は立体物をパソコンに入力するには、富士フィルム製フォトビジョンFV-10/FV-5が利用できる。更に、フロッピーディスク、Zipディスク、CD-Rもしくはハードディスクに記録された画像情報は、富士フィルムのアプリケーションソフトフォトファクトリーを用いてパソコン上で様々に加工して楽しむことができる。パソコンから高画質なプリントを出力するには、光定着型感熱カラープリント方式の富士フィルム製デジタルカラープリンターNC-2/NC-2Dが好適である。

現像済みのAPシステムカートリッジフィルムを収納するには、フジカラー・ポケットアルバムAP-5ポップL、AP-1ポップL、AP-1 ポップKG又はカートリッジファイル16が好ましい。

【0192】

【実施例】

次に本発明をより詳細に説明するため、以下に実施例を示すが、本発明はそれらに限定されるものではない。

【0193】

実施例1

臭化銀八面体乳剤（乳剤A）および臭化銀平板乳剤（乳剤B、乳剤C）の調製。

反応容器中に水1000ml、脱イオン化した骨ゼラチン25g、50%のNH₄NO₃水溶液15mlおよび25%のNH₃水溶液7.5mlを加えて50℃

に保ち、良く攪拌し、1Nの硝酸銀水溶液750mlと、1mol/1の臭化カリウム水溶液を50分で添加し、反応中の銀電位を-40mVに保った。得られた臭化銀粒子は八面体で、球相当径が0.846±0.036μmであった。

上記乳剤の温度を下げ、イソブテンとマレイン酸モノナトリウム塩との共重合物を凝集剤として添加し、沈降水洗して脱塩した。次いで、脱イオン化した骨ゼラチン95gと水430mlとを加え、50℃でpH6.5、およびpAg8.3に調整した後、最適感度となるようにチオシアノ酸カリウム、塩化金酸およびチオ硫酸ナトリウムを添加し55℃で50分間熟成した。この乳剤を乳剤Aとした。

【0194】

1. 2リットルの水に臭化カリウム6.4gと平均分子量が1万5千以下の低分子量ゼラチン6.2gを溶解させ30℃に保ちながら16.4%の硝酸銀水溶液8.1mlと23.5%の臭化カリウム水溶液7.2mlを10秒にわたってダブルジェット法で添加した。次に11.7%のゼラチン水溶液をさらに添加して75℃に昇温し40分間熟成させた後、32.2%の硝酸銀水溶液370mlと20%の臭化カリウム水溶液を、銀電位を-20mVに保ちながら10分間にわたって添加し、1分間物理熟成後温度を35℃に下げた。このようにして平均投影面積径2.32μm、厚み0.09μm(アスペクト比25.8)、直径の変動係数15.1%の単分散純臭化銀平板乳剤(比重1.15)を得た。この後凝集沈殿法により可溶性塩類を除去した。再び温度を40℃に保ち、ゼラチン45.6g、1mol/1の濃度の水酸化ナトリウム水溶液を10ml、水167ml、さらに35%フェノキシエタノールを1.66ml添加し、pAgを8.3、pHを6.20に調整した。この乳剤を、最適感度となるようにチオシアノ酸カリウム、塩化金酸およびチオ硫酸ナトリウムを添加し55℃で50分間熟成した。この乳剤を乳剤Bとした。

【0195】

また、チオシアノ酸カリウム、塩化金酸およびチオ硫酸ナトリウムの替わりに、チオシアノ酸カリウム、塩化金酸、ペンタフルオロフェニルージフェニルフオスフィンセレニドおよびチオ硫酸ナトリウムで化学増感した乳剤を乳剤Cとした

色素占有面積を 80 \AA^2 としたときの乳剤Aの1層飽和被覆量は $5.4 \times 10^{-4} \text{ mol/mol Ag}$ 、乳剤B及びCの1層飽和被覆量は $1.42 \times 10^{-3} \text{ mol/mol Ag}$ であった。

【0196】

上記のようにして得られた乳剤を 50°C に保ちながら表1に示した色素を添加して60分間攪拌した。

【0197】

また得られた乳剤にゼラチン硬膜剤、及び塗布助剤を添加し、塗布銀量が 3.0 g-Ag/m^2 になるように、セルロースアセテートフィルム支持体上に、ゼラチン保護層とともに同時塗布した。得られたフィルムをタンクスチレン電球（色温度 2854 K ）に対して連続ウェッジ色フィルターを通して1秒間露光した。色フィルターとして色素側を励起するマイナス青露光用の富士ゼラチンフィルター-SC-40（富士フィルム（株）製）を用いて 400 nm 以下の光を遮断し、試料に照射した。露光した試料は、下記の表面現像液MAA-1を用いて 20°C で10分間現像した。次に、下記の定着を行い、さらに水洗、乾燥処理を行った

【0198】

表面現像液MAA-1

メトール	2.5 g
L-アスコルビン酸	10 g
ナボックス（富士フィルム（株））	35 g
臭化カリウム	1 g
水を加えて	1リットル
pH	9.8

【0199】

定着液処方

チオ硫酸アンモニウム	170 g
亜硫酸ナトリウム（無水）	15 g

硼酸	7 g
冰酢酸	15 ml
カリ明ばん	20 g
エチレンジアミン四酢酸	0.1 g
酒石酸	3.5 g
水を加えて	1リットル

【0200】

現像、その他の処理を行ったフィルムは富士自動濃度計で光学濃度を測定し、感度は被り +0.2 の光学濃度を与えるのに要した光量の逆数で表し、相対値で示した。試料 11～17 は試料 11 の感度を 100 としたときの相対値、試料 18、19 は試料 18 の感度を 100 としたときの相対値、試料 20、21 は試料 20 の感度を 100 としたときの相対値、試料 22～27 は試料 22 の感度を 100 としたときの相対値で示した。

【0201】

色素吸着量は、得られた液体乳剤を 10,000 rpm で 10 分間遠心沈降させ、沈殿を凍結乾燥した後、沈殿 0.05 g を 25% チオ硫酸ナトリウム水溶液 25 ml とメタノールを加えて 50 ml にした。この溶液を高速液体クロマトグラフィーで分析し、色素濃度を定量して求めた。このようにして求めた、色素吸着量と 1 層飽和被覆量から色素の吸着層数を求めたが、ここでは、色素発色団の吸着層数に換算して示した。すなわち、2 個の色素発色団を持つ連結色素の吸着層数が 1 の場合は、色素発色団の吸着層数は 2 となる。

【0202】

単位面積当たりの光吸収強度の測定は、得られた乳剤をスライドガラス上に薄く塗布し、カールツアイス株式会社製の顕微分光光度計 MSP 65 を用いて以下の方法でそれぞれの粒子の透過スペクトルおよび反射スペクトルを測定して、吸収スペクトルを求めた。透過スペクトルのリファレンスは粒子の存在しない部分を、反射スペクトルは反射率の分かっているシリコンカーバイドを測定してリファレンスとした。測定部は直径 1 μm の円形アパチャ一部であり、粒子の輪郭にアパチャ一部が重ならないように位置を調整して 10000 cm^{-1} (1000

nm) から 28000 cm^{-1} (357 nm) までの波数領域で透過スペクトル及び反射スペクトルを測定し、 $1 - T$ (透過率) - R (反射率) を吸収率Aとして吸収スペクトルを求めた。ハロゲン化銀の吸収を差し引いて吸収率A' とし、 $-\log(1 - A')$ を波数 (cm^{-1}) に対して積分した値を $1/2$ にして単位表面積あたりの光吸収強度とした。積分範囲は 10000 cm^{-1} から 28000 cm^{-1} までである。この際、光源はタングステンランプを用い、光源電圧は 8 V とした。光照射による色素の損傷を最小限にするため、一次側のモノクロメータを使用し、波長間隔は 2 nm、スリット幅を 2.5 nm に設定した。200 粒子について吸収スペクトルおよび光吸収強度を求め、平均値を採用した。試料 11～21 は試料 11 の光吸収強度を 1 としたときの相対値、試料 22～27 は試料 22 の光吸収強度を 1 としたときの相対値で示した。なお、試料 11 の光吸収強度は 5.6、試料 22 の光吸収強度は 9.6 であった。

【0203】

【表1】

表1

試料	色素	乳剤	フレッシュ感度	色素発色団の吸収層数	光吸収強度	備考
11	SS-1	C	100(基準)	0.98	1(基準)	比較
12	SS-2	C	2	0.02	0.03	"
13	SS-1 : SS-2=1:1	C	95	0.96	0.97	比較
14	(2)	C	193	1.95	1.92	本発明
15	(1)	C	196	1.96	1.96	"
16	(7)	C	196	1.97	1.95	"
17	(8)	C	185	1.83	1.85	"
18	SS-1	B	100(基準)	0.98	1	比較
19	(2)	B	190	1.95	1.90	本発明
20	SS-1	A	100(基準)	0.98	1	比較
21	(2)	A	185	1.95	1.88	本発明
22	SS-3	C	100(基準)	0.96	1(基準)	比較
23	SS-3	C	95	0.96	1	"
24	(3)	C	190	1.85	1.90	本発明
25	(4)	C	190	1.86	1.91	"
26	(5)	C	189	1.84	1.89	"
27	(6)	C	193	1.93	1.94	"

色素添加量は試料 11、12、14～19、22、24～27 は $1.48 \times 10^{-3}\text{ mol/mol Ag}$ 、

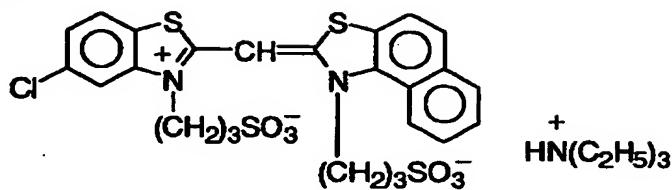
試料 13、23 は $2.96 \times 10^{-3}\text{ mol/mol Ag}$ 、

試料 20、21 は $5.45 \times 10^{-4}\text{ mol/mol Ag}$ である。

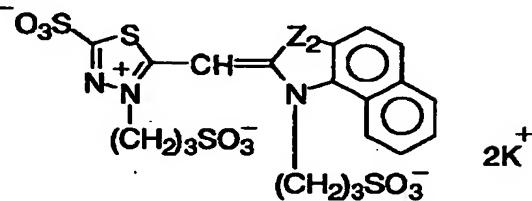
【0204】

【化26】

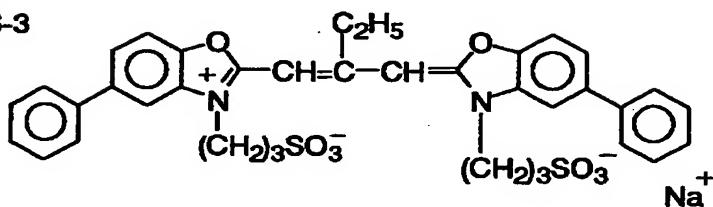
SS-1



SS-2



SS-3



【0205】

表1の結果から、本発明の色素を用いた試料は、比較試料に比べて高感度であり、優れていることが分かる。また、本発明の色素は色素発色団の吸着層数が1より大きく、光吸收強度が大きいことも分かる。これらの効果は、単環複素環からなる塩基性核を含むメチン色素発色団が酸基を持つ場合、特に顕著である。

また、試料11、14と18、19と20、21の比較から、高感度効果は、平板粒子でより顕著であることが分かる。さらに、セレン増感した乳剤でより顕著であることも分かる。

【0206】

なお、本発明の試料27では、 A_{max} 及び S_{max} の50%の間隔は小さく、全体的に幅の狭い吸収と分光感度分布を示す。これらは、1層目色素発色団、2層目色素発色団ともJ-会合体を形成している。

【0207】

また、2層目の色素発色団の吸収極大波長における分光増感の相対量子収率と1層目色素発色団のみの相対量子収率の比から、励起された2層目の色素発色団の励起エネルギーのうち、1層目色素発色団へエネルギー移動した割合を見積もると、本発明の試料はいずれも80%以上であった。

【0208】

実施例2

実施例1と同様の比較を、特開平11-305369の実施例1のカラーネガ感材の系、特開平7-92601号、同11-160828号の実施例1のカラー反転感材の系、特開平6-347944号の実施例1のカラーペーパー感材の系、特願平11-89801号の実施例1のインスタント感材の系、特開平8-292512号の実施例1の印刷感材の系、特開平8-122954号の実施例1のXレイ感材の系、特開2000-122206の実施例5、特願2000-89436号の実施例1、及び特開平6-130607の実施例1の熱現像感材の系、で評価して行った。その結果、実施例1と同様の効果を示した。

【0209】

【発明の効果】

本発明により、高感度なハロゲン化銀写真感光材料を得ることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高感度なハロゲン化銀写真感光材料を提供する。

【解決手段】 複数の色素発色団を有する色素において、該色素発色団のうち少なくとも1つは单環複素環からなる塩基性核を含むメチン色素発色団である色素を少なくとも1つ含有するハロゲン化銀写真感光材料。

【選択図】 選択図なし

出願人履歴情報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日 1990年 8月14日

[変更理由] 新規登録

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地
氏 名 富士写真フィルム株式会社